FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

143. BAND

ERSTES HEFT

MIT 6 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

J. F. BERGMANN · MÜNCHEN

1954

Z.anal. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie.
Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*.
Bis Band 58 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 58,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als 1½ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 40535

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 24
Fernsprecher 2440
Berlin W 35, Reichpietschufer 20
Fernsprecher 249251

Vertriebsvertretung im Ausland:
Lange, Maxwell & Springer Ltd., 242 Marylebone Road, London N. W. 1

Band 143 **Inhaltsverzeichnis.** Heft 1

Originalabhandlungen. Seite

Nielsch, W., und **G. Böltz**, Eine photometrische Bestimmungsmethode des Kupfers mit Äthylendiamintetraessigsäure. Mit 3 Textabbildungen . . 1

Nielsch, W., und **G. Böltz**, Die photometrische Bestimmung des Wismuts mit Thioharnstoff. II. Mitteilung. Ausführung in salzsaurer Lösung. Mit 2 Textabbildungen 13

Hansen, A., Chemische Bestimmung von Monobromessigsäure in Most, Obstsaft, Bier oder Wein 17

Mühlberger, F. H., Der papierchromatographische Nachweis von Eugenol und Anisaldehyd in Dessertwein und weinhaltigen Getränken 21

Neu, R., Über Tetraphenyl-diboroxyd. III. Mitteilung. Ein neuer Nachweis von Cholin, Acetylcholin und anderen quartären Ammoniumverbindungen 30

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Warenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

143. BAND

MIT 72 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1954

Alle Rechte vorbehalten.
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.
Springer-Verlag, Berlin • Göttingen • Heidelberg.
Printed in Germany.

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH.

Inhalt des 143. Bandes.

Originalabhandlungen.

Seite

Acker, L., und **H. Bücking,** Bemerkungen zur Cholinbestimmung nach Roman 352

Antoni, W., und **E. Appel,** Kennzeichnung niedriger Alkohole C_1 bis C_5 durch die eutektischen Temperaturen ihrer Xanthogenate mit Dicyandiamid. 114

Babko, A. K., Über Reduktorbüretten 198

Bähr, G., H. Bieling und **K.-H. Thiele,** Zur jodometrischen Arsenbestimmung in arsenorganischen Verbindungen mit Centigramm-Einwaagen. Mit 2 Textabbildungen 103

Baron, H., Vereinfachte Bestimmung des Bors in Pflanzen mit 1,1′-Dianthrimid 339

Blasius, E., und **M. Negwer,** Trennung kleiner Mengen Gallium von Eisen mit einem stark basischen Anionenaustauscher 257

Bode, H., Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Diäthyldithiocarbaminate in der Analyse. 2. Mitt. Die Bildung der Metall-Diäthyldithiocarbaminate und ihre Extrahierbarkeit in Abhängigkeit vom p_H-Wert der Lösung. I. Teil. Mit 2 Textabbildungen. 182

Breyhan, Th., Ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von Tryptophan und Tyrosin in Kartoffelpreßsäften. Mit 1 Textabbildung 241

Deshmukh, G. S., und **M. K. Joshi,** Die Bestimmung von Uran mit Alkalihexacyanoferrat (III) 334

Diemair, W., H. Janecke und **D. Ott,** Der Einfluß der UV-Bestrahlung auf die Eiweißstoffe der Milch. Mit 8 Textabbildungen 244

Diemair, W., H. Janecke und **D. Ott,** Der Einfluß der UV-Bestrahlung auf die Inhaltsbestandteile der Milch. II. Mitteilung. 354

Flaschka, H., und **R. Püschel,** Über die Ausschaltung größerer Eisenmengen bei komplexometrischen Titrationen. 330

Freytag, H., Beobachtungen über den Nachweis von HS-Gruppen 401

v. Gizycki, F., Die quantitative Bestimmung von Äthylendiamin. Mit 1 Textabbildung 350

Hansen, A., Chemische Bestimmung von Monobromessigsäure in Most, Obstsaft, Bier oder Wein. 17

Hecht, H., Über die Fällbarkeit des Trimeta- und Tetrametaphosphat-Anions mit Benzidinhydrochlorid. Mit 4 Textabbildungen 93

Kőszegi, D., und **E. Salgó,** Über ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung von Ammoniak mit 0,1 n Kaliumbromatlösung. Mit 1 Textabbildung 423

Maurenbrecher, R., Über die optischen Eigenschaften von l-Cystin. Mit 3 Textabbildungen 176

Mühlberger, F. H., Der papierchromatographische Nachweis von Eugenol und Anisaldehyd in Dessertweinen und weinhaltigen Getränken . . . 21

Neu, R., Über Tetraphenyl-diboroxyd. III. Mitteilung. Ein neuer Nachweis von Cholin, Acetylcholin und anderen quartären Ammoniumverbindungen 30

Seite

Neu, R., Die gemeinsame Bestimmung von Kalium und Triäthanolamin mit Natriumtetraphenyloborat 254

Nielsch, W., Zur Extraktion des Nickeldimethylglyoxims mit Chloroform. 272

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Eine photometrische Bestimmungsmethode des Kupfers mit Äthylendiamintetraessigsäure. Mit 3 Textabbildungen . . 1

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Die photometrische Bestimmung des Wismuts mit Thioharnstoff. II. Mitteilung. Ausführung in salzsaurer Lösung. Mit 2 Textabbildungen 13

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Die photometrische Bestimmung des Antimons mit Thioharnstoff. Mit 7 Textabbildungen 81

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Eine photometrische Bestimmungsmethode für Zinn mit Thioharnstoff. Mit 5 Textabbildungen. 161

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Die photometrische Bestimmung des Wismuts mit Thioharnstoff. III. Mitteilung. Ausführung in bromwasserstoffsaurer Lösung. Mit 2 Textabbildungen. 168

Nielsch, W., und **G. Böltz,** Zur Extraktion und photometrischen Bestimmung des Antimons mit Rhodamin B. Mit 1 Textabbildung 264

Pasini, C., und **A. Vercellone,** Ein neues Reagens für die quantitative Bestimmung des Pikrat-Ions: das 4-Octoxy-phenyl-guanidiniumchlorid. Mit 2 Textabbildungen. 172

Rose, P. H., Quantitative Bestimmung von Nitrosoprussiat durch Einwirkung von Tetracyanonickelat. 195

Saarni, K., und **S. Suikkanen,** Die colorimetrische Bestimmung von Titan mit Sulfosalicylsäure in Roheisen und Stahl 112

Schuhknecht, W., und **H. Schinkel,** Die flammenphotometrische Bestimmung geringer Mengen von Kalium, Natrium und Lithium neben großen Mengen von Erdalkalien. Mit 1 Textabbildung 321

Šljivić, S., Die Fluorescenz des Chinolins in sauren Lösungen 113

Specker, H., H. Hartkamp und **M. Kuchtner,** Photometrische Bestimmung des Mangans mit Dithiocarbaminaten. Mit 3 Textabbildungen 425

Umland, F., und **K. Kirchner,** Notiz zur anodischen Abscheidung des Bleis als Bleidioxyd (Störungen durch Zn und Fe) 259

Wiele, H., Zur Schwefelbestimmung in Schwefelkiesen nach dem Verfahren von Grote und Krekeler. 275

Wolf, S., Zur Analytik des pp′-Dichlordiphenyltrichloräthans (DDT). Mit 1 Textabbildung 415

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Papierchromatographie (S. N. Tewari; S. N. Tewari; V. K. Mohan Rao; E. Wada und Y. Kobashi; R. Kissling; G. Halliwell; E. Leininger und S. Katz; B. G. Hartmann und F. Hillig; S. Naterson, J. K. Lugovoy und J. B. Pincus; K. Fučík und R. Tichý; I. E. Bush; K. Fučík, St. Kořístek, F. Jančík und B. Kakáč; K. Fučík und St. Kořístek; P. Edman; J. Sjöquist) 38

Papierelektrophorese (Y. Hashimoto; Y. Hashimoto; A. Knapp und H. Sieler; R. J. Antweiler; R. E. Strange und N. Harkness; F. V. Flynn und P. de Mayo; H. E. Wade und D. M. Morgan; E. J. King). 41

Spektralanalyse (L. Vanreusel, J. Verwimp und A. van Tiggelen; K. H. Wedepohl; J. Smit und J. A. Smit) 117

Seite

Ultrarotspektroskopie (M. Auméras, R. Minangoy, L. Bonnot und B. Laugrost; P. D. Cront; J. J. Smith, F. M. Rugg und H. M. Bowman; R. B. Williams, S. H. Hastings und J. A. Anderson jr.; W. I. Kaye und M. V. Otis) 118

Verbesserung am Beckman-Spektrophotometer (L. P. Cecchini) 120

Trübungscolorimetrie (R. Levy) 120

Gasanalyse auf optisch-akustischer Grundlage (M. L. Weingerow) 121

Apparat zur Dead-stop-Endpunktstitration mit akustischer Endpunktsanzeige (H. A. Glastonbury) 121

Ausführung von Leitfähigkeitstitrationen und Leitfähigkeitsmessungen (O. Pfund und G. Jander; A. H. W. Aten und L. Boerlage) 121

Methode zur Vermeidung des Übertitrierens bei automatischen Titrationen (W. N. Carson jr.; W. N. Carson jr.; W. D. Cooke und N. H. Furman; C. N. Reilley, W. D. Cooke und N. H. Furman) 122

Vorteile von „Umkehrtitrationen" (F. L. Hahn) 122

Titerstellung von Normalsäuren (A. Desjobert und F. Petek) 122

Einstellung einer 0,1 n $KMnO_4$-Lösung (J. E. Ransford) 123

Verwendung von Kupferoxyd als Urtitersubstanz in der Jodometrie (L. Rosenthaler) 123

Kaliummetaperjodat als maßanalytisches Reagens (B. Singh und A. Singh; R. Lang; B. Singh und A. Singh) 123

Säurerot 6 B als Adsorptionsindicator in der Argentometrie (G. Manelli und M. L. Rossi) 124

Indicatorsysteme aus Amin und oxydierendem Metallsalz für argentometrische Titrationen (F. Sierra und F. Romojaro; F. Sierra und F. Romojaro; F. Sierra und F. Romojaro; F. Sierra, J. Hernández-Cañavate und F. Romojaro) 124

Mercurimetrische Bestimmungen mit Indicatorsystem bestehend aus Eisen(III) und einer Base (F. Sierra und J. A. Sánchez-Fernández; F. Sierra und J. A. Sánchez-Fernández) 125

Faktoren, die für die Selektivität organischer komplexbildender Reagenzien bestimmend sind (H. M. Irving und R. J. P. Williams; R. J. P. Williams) 126

o-Thiolacetylamino-p-nitrophenol als analytisches Reagens (F. Buscaróns, J. Artigas und Capitán; F. Buscaróns und J. Artigas) 127

α-Nitroso-β-naphthylamin als analytisches Reagens (A. Okáč und L. Grácová) 128

„Granules" an Stelle der üblichen Reagenslösungen (E. Dannenberg) . . . 129

Entwicklung auf dem Gebiet der mikroanalytischen und mikrochemischen Geräte und Apparaturen (J. T. Stock und M. A. Fill) 129

Präzisionswägepipette nach Pregl (A. Haack und G. Wieser) 129

Gegenstromverteilungsapparate (L. C. Craig, W. Hausmann, E. H. Ahrens jr. und E. J. Harfenist; F. C. Hickey) 129

Laboratoriumstisch (L. Unterstenhöfer) 129

Titration in wasserfreien Lösungsmitteln (M. L. Moss, J. H. Eliott und R. T. Hall; M. Katz und R. A. Glenn; T. Higuchi, J. Concha und R. Kuramoto; T. Higuchi; H. Brockmann und E. Meyer; R. Heiz; J. S. Fritz und N. M. Lisicki) 199

Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten der Komplexone in der analytischen Chemie (H. Flaschka) 201

Komplexometrische Titrationen (E. G. Brown; Ph. B. Sweetser und C. E. Bricker; C. E. Bricker und Ph. B. Sweetser; A. L. Underwood; Ph. B.

Seite

Sweetser und C. E. Bricker; T. B. Stjunkel, E. M. Jakimec und D. A. Savinovskij; G. Hamann und W. Neumann; H. Flaschka; H. Flaschka; F. Huditz und H. Flaschka; G. Brunisholz, M. Genton und E. Plattner; G. Brunisholz; E. M. Diskant; R. Jenness; H. Flaschka; P. J. Hol und G. H. Leferink; P. J. Hol; A. de Sousa; G. Graue und A. Zöhler; M. D. E. Jonckers; J. Banks; E. Leroi und J.-A. Gautier; J.-A. Gautier und E. Leroi; R. L. Stephen; J. S. Faber; R. L. Stephen; E. Leroi und J.-A. Gautier; A. Holasek und H. Flaschka; H. Flaschka und A. Holasek; H. Flaschka und A. Holasek; K.-H. Kimbel; P. J. Hol; L. R. Davis und M. J. H. Smith; E. Kaufmann; A. E. Sobel und A. Hanok; R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West; R. Přibil und D. Maričová; P. J. Jackson; R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West; E. M. Diskant; D. Pickles und C. C. Washbrook; N. Stafford; W. Biedermann und G. Schwarzenbach; E. G. Brown und T. J. Hayes; R. Belcher und Mitarb.; E. G. Brown und T. J. Hayes; J. Kinnunen und B. Merikanto; J. Kinnunen und B. Wennerstrand; R. Přibil, J. Číhalík, J. Doležal, V. Simon und J. Zýka; O. Landgren; F. de Lorenzi und R. Aldrovardi; H. Flaschka und A. M. Amin; F. Boulanger; H. Flaschka; H. Flaschka; E. Bovalini und A. Casini; J. J. Fritz und J. J. Ford; H. Levine und F. S. Grimaldi; H. Flaschka, K. ter Haar und J. Bazen; K. ter Haar und J. Bazen; J. R. Gwilt; R. Belcher, D. Gibbons und T. S. West; J. R. Munger, R. W. Nippler und R. S. Ingols; J. R. Gwilt; W. G. Hunt jr.; H. Flaschka; H. Flaschka und A. M. Amin; H. Flaschka; H. Flaschka; H. Flaschka und Huditz) 201

Literatur (F. L. Breusch; F. Feigl; W. Brügel; E. Eberius; F. Friedrichs) . 279

Trennungsfaktor (B. Weaver) 281

Kinetische Analyse (H.-U. Bergmeyer) 281

Theorie der maßanalytischen Umschlagsschärfe (F. L. Hahn) 281

Ultrarotspektroskopie (A. W. Baker, N. Wright und A. Opler) 282

Automatische Bestimmung des Äquivalenzpunktes bei coulometrischen Titrationen (E. N. Wise, P. W. Gilles und Ch. A. Reynolds jr.). Mit 1 Textabbildung) 282

Anwendung der oscillographischen Polarographie (R. Kalvoda und J. Macků) 283

Systematische Untersuchung von Polarisationskurven in Redoxsystemen (R. Gauguin, G. Charlot und J. Coursier; J. Badoz-Lambling und R. Gauguin; R. Brdička; R. Gauguin; R. Gauguin und G. Charlot; J. Badoz-Lambling; R. Gauguin und G. Charlot) 283

Säulenchromatographie (G. Brunisholz und A. Germano; G. Nógrády; H. McCormick; E. R. Richards und H. W. Thompson). Mit 2 Textabbildungen 286

Papierchromatographie (W. Matthias; F. Reindel und W. Hoppe; E. Schwerdtfeger; G. Venturello und A. M. Ghe; C. Bergamini und W. Versorese; F. H. Pollard, J. F. W. McOmie und Mitarb.). Mit 2 Textabbildungen 287

Chemie der spezifischen, selektiven und empfindlichen Reaktionen (F. Feigl) 289

Analytische Bestimmungsmethoden, die auf Komplexbildung beruhen (Z. G. Szabó und M. T. Beck; N. A. Gibson) 289

Analyse von Gasen (J. N. Pitts jr., D. D. de Ford und G. W. Recktenwald; D. D. Williams, C. H. Blachly und R. R. Miller; F. M. Rapoport). Mit 2 Textabbildungen 290

Anwendung der Thiosalze in der Analyse (I. K. Taimni und R. P. Agarwal; I. K. Taimni und R. P. Agarwal; I. K. Taimni und R. P. Agarwal; I. K. Taimni und R. P. Agarwal; I. K. Taimni und R. P. Agarwal) . . 292

Anwendung von Perjodat als oxydimetrischem Reagens in der Maßanalyse (V. S. Syrokomskij und S. I. Melamed) 294

Seite

Reduktionen mit Quecksilber oder Quecksilber(I)-salz (F. Burriel und F. Lucena; F. Burriel-Martí und F. Lucena-Conde; F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Bolle-Taccheo; F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Arribas-Jimeno; H. H. Willard und Ph. Young) 295

Instabilität der Diäthyldithiocarbaminsäure bei niedrigem p_H-Wert (A. E. Martin) 296

Puffersubstanz für p_H-Bereiche zwischen 6 und 12 (H. Thies und G. Kalisch) 296

Indicatoren (G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach; A. G. Karabaš) 297

Erfahrungen beim Gebrauch von Reduktorbüretten (H. Schäfer; P. Wehber und H. Hahn; A. K. Babko; H. Flaschka; P. Karsten, H. J. Kies und G. Bergshoeff). Mit 1 Textabbildung 299

Herstellung von Filterstäbchen und Hydrogencarbonatventilen (F. L. Hahn). Mit 1 Textabbildung 300

Registrierende Refraktometer als Analysen- und Betriebskontrollgeräte (A. Fink; R. A. Glenn, J. S. Wolfarth und C. W. de. Walt jr.) 300

Literatur (F. Löwe; M. Rauen und W. Stamm; E. Lederer und M. Lederer; R. C. Brimley und F. C. Barrett; F. H. Pollard und J. F. W. McOmie; J. C. Bailar jr.) 360

Fortschritte in der Konduktometrie, Potentiometrie, Polarographie, Amperometrie, Polarisationstitration, Hochfrequenztitration und Coulometrie (K. Cruse; K. Cruse und W. Heberle) 361

Galvanometrische Analyse (C. Bordoni) 362

Bestimmung freier Säure in Gegenwart von zur Hydrolyse neigenden Ionen (L. P. Pepkowitz, W. W. Sabol und D. Dutina) 362

Auflösungstitration (E. C. Lumb und P. A. Winsor) 363

Beständigkeit der Metallchelate in Zusammenhang mit ihrer analytischen Verwertbarkeit (H. Freiser; J. L. Walter und H. Freiser; J. L. Walter und H. Freiser) 363

Disubstituierte Dithiocarbaminate als Reagenzien bei mikrochemischen Untersuchungen (H. Malissa und F. F. Miller; K. Gleu und G. Schwab; F. F. Miller, K. Gedda und H. Malissa) 364

Entwicklung der Tüpfelanalyse (Ph. W. West) 368

Literatur (H. Ulich; L. Pauling; H. Kruhme; H. Fiedler; W. Finkelnburg; K. Bechert und C. Gerthsen) 431

Polarographie (V. Cieleszky; H. J. Gardner und L. E. Lyons; N. Tanaka und R. Tamamushi; J. Koutecky und R. Brdička; P. Delahay und G. L. Stiehl; L. Šerák; D. J. Ferrett und C. S. G. Phillipps; T. L. Marple und L. B. Rogers; R. Brdička; H. L. Kies und H. Nijon; L. Airey und A. Smales; R. E. Benesch und R. Benesch; A. A. Vlček; S. Ďurovič; S. Ďurovič). Mit 2 Textabbildungen 433

Coulometrische Analyse (K. W. Kramer und R. B. Fischer; J. Badoz-Lambling; K. W. Gardiner und L. B. Rogers; T. L. Marple und L. B. Rogers; S. S. Lord jr., R. C. O'Neill und L. B. Rogers; M. Nakanishi und H. Kobayashi) 437

Chromatographie (N. R. Trenner, Ch. W. Warren und St. L. Jones; L. T. Chang; Ch. Mader und G. Mader jr.; R. A. Grant und S. R. Stitch; A. R. Gibson; A. I. Komlev und L. I. Cimbalista; K. M. Olšanova und K. V. Čmutov; M. Milone und G. Cetini; J. Janák und M. Rusek; J. Janák und M. Rusek; J. Janák). Mit 2 Textabbildungen 438

p_H-Messungen (I. M. Issa und H. Khalifa; C. Kalauch; E. S. Chorošaja und A. A. Avilov; F. L. Hahn; F. L. Hahn; J. Eeckhout; F. L. Hahn; J. Eeckhout; F. L. Hahn) 443

Bestimmung und Registrierung von Redoxpotential- und p_H-Änderungen (K. Wight und D. Burk) 444

Seite

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Qualitative und halbquantitative anorganische Mikroanalyse (H. M. El-Badry und C. L. Wilson; H. M. El-Badry und C. L. Wilson; H. M. El-Badry, F. R. M. McDonnel und C. L. Wilson; H. M. El-Badry und C. L. Wilson; H. M. El-Badry und C. L. Wilson; H. M. El-Badry und C. L. Wilson) 42

Quantitative Trennung von Krypton und Xenon im Trennrohr (E. Schumacher und K. Clusius) 44

Gravimetrische Bestimmung des Lithiums als Trilithiumphosphat (E. R. Caley und G. A. Simmons jr.) 44

Colorimetrische Kupferbestimmung mit 2,2′-Dichinolyl (Cuproin) (R. J. Guest; J. Hoste; J. G. Beckenridge, R. W. J. Lewis und L. A. Quick) 45

Bestimmung von Kupfer, Kupfer(I)-oxyd und Kupfer(II)-oxyd nebeneinander (S. M. Mehta und N. R. Bharucha) 45

Trennung von Kupfer und Magnesium als Methyloxinate (L. Serrano-Berges; L. Serrano-Berges; L. Serrano-Berges) 46

Beryllium (F. A. Vinci; A. S. Komarovsky und N. S. Poluektov; R. Přibil und J. Kucharský; J. H. McClure und C. V. Banks) 47

Indirekte Bestimmung des Magnesiums (T. Akiyama und M. Fujiwara) . . 48

Colorimetrische Bestimmung des Calciums mit Ammoniumpurpurat (G. Schwarzenbach und H. Gysling; H. Ostertag und E. Rinck; M. B. Williams und J. H. Moser) 48

Gravimetrische Bestimmung des Strontiums als Oxalat (T. Matsumoto) . 48

Zinkbestimmung als Zinkquecksilberrhodanid (F. Sierra und J. Hernández-Cañavate; F. Sierra und J. Hernández-Cañavate) 49

Bestimmung von Zink, Kobalt, Nickel und Mangan mit 5,6-Benzochinaldinsäure (A. K. Majumdar und A. K. De; A. K. Majumdar und A. K. De) 49

Extraktion von Aluminium, Gallium und Indium mit Acetylaceton (J. F. Steinbach und H. Freiser) 49

Bestimmung von Gallium und Indium (V. Patrovský; V. Patrovský) . . . 50

Bestimmung von Kieselsäure in Silicaten (E. N. Egorova) 51

Reaktion zwischen Titan(IV)-salzen und Chromotropsäure (A. Okáč und L. Sommer) 52

Germanium (H. J. Cluley; H. J. Cluley; H. J. Cluley; G. N. Schrauzer; J. A. Gautier und P. Pignard) 52

Zinnbestimmung durch Destillation des Jodids (E. R. Caley und M. G. Burford; J. Besson; J. Besson und R. Budenz) 54

Bestimmung kleiner Mengen Blei in Zink- oder Cadmiumsulfatlösungen (M. Kojima) 54

Volumetrische Bestimmung von Nitrat in Natriumnitrit (C. L. Johnson; F. C. Bowman und W. W. Scott) 55

Alkalimetrische Bestimmung von Phosphaten (E. Rancke-Madsen und T. Kjaergård) 55

Oxydimetrische Titration von Arsen und Antimon (N. Konopik und J. Zwiauer; J. A. Scherrer) 56

Halbmikronachweis von Antimon (L. A. Mennucci und H. L. Fesano) . . . 56

Bestimmung von Antimontetroxyd neben Sb_2O_3 und Sb_2O_5 (N. Konopik und J. Zwiauer) 56

Colorimetrische und nepholometrische Bestimmung von Wismut (A. I. Bussew) 57

Sulfat (R. Belcher, M. Kapel und A. J. Nutten; R. Belcher und A. J. Nutten; H. Reinhardt; R. Belcher, M. Kapel und A. J. Nutten) . . . 57

Seite

Alkalimetrische Bestimmung von Schwefelsäure und Essigsäure (E. Schulek und E. Pungor; E. Schulek und E. Pungor) 58

Nachweis und Bestimmung von Tetrathionat (M. Jacquinot) 58

Uran (R. Přibil und M. Jelínek; J. Komenda) 59

Katalytische Wirkung des Silbers bei der Oxydation von Mangan zu Permanganat (E. H. Ramos und A. H. Guerrero) 60

Eisen (A. K. Majumdar und B. Sen; A. K. Majumdar und B. Sen; W. B. Fortune und M. G. Mellon; D. Kőszegi und G. Kis; J. Talbot, Ph. Albert, M. Caron und G. Chaudron; F. Burriel, F. Lucena-Conde und S. Bolle; F. Burriel, F. Lucena-Conde und S. Bolle) 60

Nickel (R. C. Voter und Ch. V. Banks; R. E. Longo; H. Christopherson und E. B. Sandell) 61

Osmium (W. J. Allan und F. E. Beamish; W. F. Allan und F. E. Beamish; J. J. Russell, F. E. Beamish und J. Seath; R. E. Thiers, W. F. Graydon und F. E. Beamish; W. J. Allan und F. E. Beamish; R. D. Sauerbrunn und E. B. Sandell) 62

Bestimmung kleiner Gehalte an wasseraktiven Hydriden (M. D. Banus und J. B. Vetrano) 130

Bestimmung von Silber in Submikrogrammengen (A. L. Underwood, A. M. Burrill und L. B. Rogers; I. M. Kolthoff und R. S. Livingston; G. Siani) 130

Ätherextraktion der Metallhalogenide der Elemente der IIIb-Gruppe (H. M. Irving und F. J. C. Rossotti) 130

Verlauf der Titrationskurve von Cyanid und Silbernitratlösung (J. E. Ricci) 131

Bestimmung von Cyanoferrat(II) neben Cyanid (F. Burriel-Martí, F. Lucena-Conde und S. Bolle) 131

Mikronachweis von Hydrazin (F. Feigl und W. A. Mannheimer; F. Feigl und W. A. Mannheimer) 131

Substituierte Benzidine und verwandte Verbindungen als Reagenzien zur Fällung von Sulfaten (R. Belcher und A. J. Nutten; R. Belcher, A. J. Nutten und W. I. Stephen) 132

Molybdän (G. Straub; H. J. Cluley; J. Ibarz-Aznárez und P. Miró-Plans) . 133

Fluor (L. Sommer; T. Ramakrishnan und K. Venkatramanan) 133

Nachweis von Bromiden in Alkalijodiden (O. Carballido, R. Mafalda und J. González-Carreró; R. Lang) 134

Argentometrische Titration von Bromid (E. Rancke-Madsen) 134

Kobalt (A. de Sousa; S. S. Guha-Sircar und S. C. Bhattacharya; J. Gillis, J. Hoste und J. Pijck; F. Burriel und R. Gallego; F. Burriel und R. Gallego; R. Gallego, W. B. Deijs und J. H. Feldmeijer; H. W. Berkhout und G. H. Jongen) 134

Literatur (W. Geilmann; S. W. Souci; G. Charlot) 219

Übersicht über die Methoden für den Nachweis und die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds (C. Duval) 220

Direkte Bestimmung der Deuteriumoxydkonzentration in Wasserproben mit dem Massenspektrometer (H. W. Washburn, C. E. Berry und L. G. Hall) 220

Trennung und Nachweis der Alkalimetalle auf dem Papierchromatogramm (A. E. Steel; B. Kramer und F. Tisdall) 220

Bestimmung von Lithium (V. E. Pljuščev und J. V. Šachno) 221

Elektrolytische Kupferbestimmung mit kontrolliertem Kathodenpotential (D. G. Foster; D. G. Foster). Mit 1 Textabbildung 221

Gleichzeitige colorimetrische Bestimmung von Kupfer, Kobalt und Nickel als Diäthyldithiocarbaminate (J. M. Chilton; E. B. Sandell) 222

Seite

Colorimetrische Silberbestimmung mit p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin (A. Ringbom und E. Linko) 223
Bestimmung von Gold in Lösungen (J. A. Lewis und P. A. Serin) 223
Mikromethode zur photometrischen Bestimmung von Magnesium mit Eriochromschwarz T (W. Dirscherl und H. Breuer; Au. E. Harvey jr., J. M. Komarmy und G. M. Wyatt) 224
Amperometrische Bestimmung kleiner Zinkmengen (B. Khosla und H. C. Gaur) 225
Cadmiumbestimmung mit Dithizon (B. E. Saltzman) 225
Trennung kleiner Mengen Samarium und Lanthan von Uran (B. Helger und R. Rynninger) 226
Thallium (I. M. Kolthoff und J. Jordan; P. Delahay und G. L. Stiehl) . . 226
Maßanalytische Bestimmung von vierwertigem Cer (M. Beck) 226
Ammoniak (J. Büchi, R. Alther und M. Soliva; M. Raugier und M. Krebs) 227
Abscheidung von Phosphat als Magnesiumammoniumphosphat (H. de Saint-Chamant und R. Vigier) 228
Oxydimetrische Bestimmung von zweiwertigem Vanadin (L. Erdey und L. Mázor; L. Mázor und L. Erdey) 228
Spektrophotometrische Bestimmung des Nickels (J. Gillis, J. Hoste und Y. van Moffaert; R. Ferguson, R. Voter und C. V. Banks) 228
Spezifischer und sehr empfindlicher Nachweis von Osmium(VIII) (M. Kuraš und E. Ružička) 229
Literatur (G. Brauer) 300
Wasser (J. Lecomte) 301
Komplexometrische Titration von Zink (Cadmium, Nickel) (R. Přibil; R. Přibil) 301
Colorimetrische Bestimmung des Titans mit Wasserstoffperoxyd (W. F. Pickering; R. Přibil und P. Schneider) 302
Mikroskopische Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Zirkonium und Hafnium (C. J. van Nieuwenburg und J. W. L. van Ligten; A. Martini und S. Schamis) 302
Thoriumbestimmung (C. R. Stine und L. Gordon; L. Gordon, C. H. Vanselow und H. H. Willard; A. S. Ismail und H. F. Harwood) 303
Spektrophotometrische Bestimmung von Hydrazin (G. W. Watt und J. D. Chrisp) 303
Bestimmungsverfahren von Natriumpolyphosphat (R. N. Bell; R. N. Bell, A. R. Wreath und W. T. Curless) 304
Mikrobestimmungsmethode von Antimon mit Triphenylarsoniumjodid (B. Figgis und N. A. Gibson) 304
Niob (R. Vanossi; A. B. H. Lauw-Zecha, S. S. Lord jr. und D. N. Hume; I. P. Alimarin und R. L. Podvalnaja; H. Freund und A. E. Levitt) . . 304
Bestimmung von elementarem Schwefel (N. G. Heatley und E. J. Page) . . 306
Extraktion geringer Mengen Molybdän (I. P. Alimarin und V. N. Poljanskij) 306
Uran (W. D. Cooke, F. Hazel und W. M. McNabb; C. W. Sill und H. E. Peterson; C. E. Crouthamel und C. E. Johnson; C. F. Hiskey; C. F. Hiskey und I. G. Young; C. F. Hiskey, I. Rabinowitz und I. G. Young; R. Bastian; R. Bastian, R. Weberling und F. Palilla; L. Kosta; H. Levine und F. S. Grimaldi; W. H. Davenport und P. F. Thomason; J. Doležal und J. Adam; J. Doležal und J. Adam) 306
Bestimmung von Uran und Eisen (C. E. Bricker und Ph. B. Sweetser; C. E. Bricker und Ph. B. Sweetser) 308
Polarographische Bestimmung von Chlor-Ion (A. A. Vlček) 309

Seite

Argentometrische Bestimmung von Chlorid (F. Sierra und J. Hernández-Cañavate) 309

Titration von Natriumchlorit und Natriumarsenit (E. G. Brown) 309

Mikrobestimmungsmethode für Jodid (I. Iwasaki, S. Utsumi und T. Ozawa) 310

Nachweis von Mangan in Mineralien und Silicatgesteinen (A. de Sousa). . 310

Eisen (M. Grat-Cabanac; W. Reiss, J. F. Hazel und W. M. McNabb; E. E. Vonesch, O. A. Guagnini und S. V. Guagnini; J. Doležal und J. Adam) 311

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur (H. Lieb und W. Schöniger) 63

Literatur (O. Diels; P. Karrer; W. Hückel; L. N. Ferguson; G. M. Badger; A. F. Holleman-L. Schuler; H. Gysel) 312

Literatur (L. Kofler und A. Kofler) 365

1. Elementaranalyse.

Mikrobestimmung von aktivem Wasserstoff in organischen Verbindungen (D. Subba Rao, G. D. Shah und V. S. Pansare; H. Roth) 64

Mikronachweis von Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Fluor, Chlor, Brom, Jod und Schwefel in organischen Verbindungen (G. Widmark; I. L. Lassaigne) 64

Sauerstoff (V. A. Campanile, J. H. Badley, E. D. Peters, E. J. Agazzi und F. R. Brooks; R. D. Hinkel und R. Raymond) 65

Mikrobestimmung von Schwefel in organischen Substanzen (M. Zimmermann; P. Monand; C. W. Foulk und A. T. Bawden). 66

Phosphorbestimmung in organischen Substanzen (K. Schmeiser und D. Jerchel) 365

Bestimmung von Schwefel, Halogenen, Selen, Quecksilber und Kohlenstoff (W. Grote und H. Krekeler; B. Wurzschmitt und W. Zimmermann; A. Schöberl; E. W. Heine) 366

Mikromaßanalytische Schnellbestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Verbindungen (W. Zimmermann; W. Zimmermann; W. Kirsten und C. Carstens). 366

Mikromethode zur Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen (S. J. Pirt und E. B. Chain; L. Lykken und F. D. Tuemmler; E. J. Conway) 366

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Analyse funktioneller Gruppen mit physikalischen Methoden (P. Rumpf) 66

Bestimmung von Diacetylen und Monovinylacetylen (R. Krüger und Th. Gössl) 66

Gasvolumetrische Bestimmung von Aldehyden und Ketonen (A. P. Terentev und K. S. Zabrodina; H. Strache). 67

Bildung, Trennung und Identifizierung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Carbonylverbindungen (L. I. Braddock, K. Y. Garlow, L. I. Grim, A. F. Kirkpatrick, S. W. Pease, A. J. Pollard, E. F. Price, T. L. Reissmann, H. A. Rose und M. I. Willard) 67

Analyse von α-Halogendialkyl- und α-Äthylaryläthern (M. F. Sostakovskij und A. V. Bogdanowa) 68

Identifizierung von Dialkylsulfiden (M. Jurečeк, M. Večeřa und J. Gasparič) 68

Nachweis primärer, sekundärer und tertiärer Amine mit geschmolzenem Kaliumrhodanid (F. Feigl und H. E. Feigl). 68

Seite

Reagens zur Bestimmung primärer und sekundärer Amine neben tertiären Aminen (F. C. McIntire, L. M. Clements und M. Sproull; F. C. McIntire, F. B. White und M. Sproull; F. C. McIntire) 69

Identifizierung von Aminosäuren (A. Lacourt, Gh. Sommereyns, C. Francotte und N. Delande; Gh. Sommereyns) 69

Bestimmung von Resorcin neben Phenol (C. Stainier und J. Bosly) . . . 70

Bestimmung von ^{14}C-markiertem Material (J. H. Peters und H. R. Gutmann; A. Lindenbaum, W. D. Armstrong und J. Schubert; D. D. van Slyke, J. Plazin und J. R. Weisiger). Mit 2 Textabbildungen 314

Colorimetrische Bestimmung kleiner Acetylenmengen (G. Almásy und I. Pallai). Mit 1 Textabbildung 315

Nachweis von Glucose, Fructose, Saccharose, Maltose und Raffinose auf Papierchromatogrammen (L. Vigyázo-Vámos) 316

Trennung von Mono- und Oligosacchariden (K. V. Giri und V. N. Nigam; R. J. Bayly und E. J. Bourne; K. V. Giri und N. A. N. Rao; J. L. Buchan und R. I. Savage) 316

Trennung von Zuckern durch Ionenaustausch (J. N. Khym und L. P. Zill) 316

Papierchromatographische Trennung von Pyrazolonderivaten (W. Dihlmann) 317

Gefrierpunkte und kryoskopische Konstanten von etwa 86 reinen organischen Verbindungen (C. R. Witschonke) 367

Mikroanalytische Schnellmethode zur Bestimmung von Acetyl- und C-Methylgruppen (W. Schöniger, H. Lieb und M. G. El Din Ibrahim; E. Wiesenberger; J. K. Parnas und R. Wagner; J. K. Parnas). Mit 1 Textabbildung 367

Trennung von Äthan, Äthylen und Acetylen (H. Wirth; H. Wirth) . . . 368

Bestimmung von Isobutanol (Äthanol, Methanol) P. M. Heertjes, P. C. Steyne und H. Talsma) 368

Aliphatische Amine (J. Bertetti; J. Bertetti; W. Dihlmann; R. Munier und M. Macheboeuf; R. A. Clayton und F. M. Strong) 368

Colorimetrische Bestimmung von sekundären Nitroparaffinen (L. R. Jones und J. A. Riddick) 370

Möglichkeiten der colorimetrischen Bestimmung von Amiden als Hydroxamsäuren (F. Bergmann) 370

Gleichzeitige Bestimmung von Acrylnitril und Cyanbutadien (M. de Maldè; N. Drake) 371

Papierchromatographischer Nachweis und die Trennung von Glykolen und anderen mehrwertigen Alkoholen (K. G. Bergner und H. Sperlich; R. J. Williams und H. M. Kirby; A. Jeanes, C. S. Wise und R. J. Dimler). 371

Bestimmung von 1,2-Glykolen (E. A. Adelberg; J. G. Buchanan, C. A. Decker und A. G. Long) 372

Bestimmung von 1,2-Propylenglykol in Äthylenglykol (St. Dal Nogare und J. Mitchell jr.; A. Komarovsky) 373

Phenole und Derivate (J. F. Hedenburg und H. Freiser; D. B. Julian und W. R. Ruby; K. Schlögl und A. Siegel; G. M. Barton, R. S. Evans und J. A. F. Gardner; S. A. Ashmore und H. Savage) 373

Barometrische Bestimmung von Derivaten der Mercaptoessigsäure (B. Gauthier und J. Maillard; S. Siggia und R. L. Edsberg) 375

Thioacetale und Thiolester (B. Gauthier und J. Maillard; R. Paris) . . . 376

Papierchromatographie einiger substituierter Naphthochinone (T. Sproston jr. und E. G. Bassett) 376

Polarographische Bestimmung der Anthocyane (P. Zuman) 377

Chromatographische Trennung von Pyridin und seinen Methylderivaten (J. Ošcik) 377

Seite

8-Oxychinolin (F. Feigl; F. Feigl und P. Krumholz) 377

Analyse binarer Mischungen von Morpholin mit Anilin, Benzol, Äthanol oder Wasser (Ch. M. Wheeler jr. und C. G. Houle) 378

Carbonsäuren (V. Zbinovsky und R. H. Burris; R. E. B. Duncan und J. W. Porteous; H. J. Nijkamp; H. J. Nijkamp; H. J. Nijkamp; F. R. Cropper und A. Heywood; K. O. Donaldson, V. J. Tulane und L. M. Marshall; L. M. Marshall, K. O. Donaldson und F. Friedberg; Ch. Mader; Ch. Mader und G. Mader jr.; J. W. Hopton; K. Kimura, N. Ikeda und M. Nomura; J. O. Hutchens und B. M. Kass; R.-I. Cheftel, R. Munier und M. Macheboeuf; R.-I. Cheftel, R. Munier und M. Macheboeuf; J. W. Airan und J. Barnabas; J. W. Airan). Mit 1 Textabbildung 445

Neue Bestimmungsmethoden der Kojisäure (Ch. Tatsumi und M. Ameyama; Ch. Tatsumi; M. Ameyama und A. Gooda) 448

Zucker (G. Harris und I. C. MacWilliam; J. S. D. Bacon und J. Edelman; H. C. S. de Whalley, N. Albon und D. Gross; J. L. Buchan und R. I. Savage; J. D. Geerdes, B. A. Lewis, R. Montgomery und F. Smith; J. G. N. Gaskin und G. C. Hands; E. Borel und H. Deuel; E. Borel, F. Hostettler und H. Deuel; T. Kobayashi und T. Tabuchi; M. Somogyi; K. Wallenfels, E. Bernt und G. Limberg; E. L. Hirst und J. K. N. Jones; W. Grassmann und K. Hannig; K. Wallenfels; L. Ujejski und E. R. Waygood) 449

Aminosäuren (G. Curzon und J. Giltrow; A. R. Patton und E. M. Foreman; A. R. Patton und P. Chism; R. C. Salander, M. Piano und A. R. Patton; J. F. Roland jr. und A. M. Gross; R. Block; J. P. Dustin, C. Czajkowska, S. Moore und E. J. Bigwood; S. Moore und W. H. Stein; G. Ray, N. C. Ganguli und S. C. Roy; K. V. Giri und N. A. N. Rao; E. Schwerdtfeger; E. Schwerdtfeger; L. Fowden; B. Pernis und Ch. Wunderly; H. Boser; A. J. Woiwod; A. R. Kemble und H. T. Macpherson; P. Morries und R. E. Stuckey; R. O. Atkinson, R. G. Stuart und R. E. Stuckey; Z. M. Zielinska; F. P. Chinard; W. Grassmann und K. von Arnim; D. D. van Slyke, R. T. Dillon, D. A. MacFadyen und P. Hamilton) 451

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Nachweis von Hexachlorcyclohexan in Gemüse (J. F. Reith; M. S. Schechter und I. Hornstein). Mit 1 Textabbildung 70

Nachweis von bromhaltigen Konservierungsmitteln in alkoholfreien Getränken (D. A. A. Mossel und A. S. de Bruin) 71

Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung (J. Fernández-Pacheco-Vera) 137

Mikrobestimmung von Hexosen (J. Carles) 138

Nachweis und Unterscheidung von Zuckern und Polysacchariden durch Tüpfelreaktionen auf Seide (M. Geldmacher-Mallinckrodt) 138

Bestimmung von Zucker und Phosphat in Gäransätzen (O. Balázs; M. Dubois u. Mitarb.) 139

Bestimmung der Feuchtigkeit von Stärke (M. Ulmann) 140

Nachweis von Adipinsäure in Lebensmitteln (H. Böhme und H. Opfer) . . . 140

Untersuchung von Penicillin in tierischem Futter (R. G. Esposito und W. L. Williams) 140

Schnellbestimmung von Alkohol in Traubentrestern (J. Brun und P. Vezinet). Mit 1 Textabbildung) 378

Polarographische Bestimmung von Kupfer und Zink in der Weinasche (K. Hennig und R. Burkhardt) 378

Bestimmung von Äpfel-, Wein- und Citronensäure in Früchten (H. H. Schenker und W. Rieman III) 379

Seite

Vitamine (A. Fujita und M. Aoyama; A. Fujita und M. Aoyama; A. Jones, M. P. Taylor und D. N. Gore; K. V. Giri und N. A. N. Rao; R. Pleticha; R. Pleticha; R. Pleticha; J. Heyrovský; R. Pleticha; K.-H. Kiessling und G. Lindahl; D. und N. Siliprandi; W. Heimann, R. Strohecker und F. Matt; B. Tegethoff; E. Knobloch, F. Mácha und K. Mňouček) 380

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur (R. R. McGregor) 72

Luft (A. Berton; F. D. Krivoručko; N. S. Litvinova und N. Ja. Chlopin; D. P. Senderichina; E. A. Peregud und B. S. Bojkina; O. D. Chalizova und L. S. Čemodanova; T. G. Lipina und A. A. Beljakov) 72

Trennung der Ameisensäure von Formaldehyd (L. Ahlén und O. Samuelson) 75

Bodenanalyse (R. Mazoyer; L. Szücs; A. Mehlich; C. G. Lamm; G. Venturello und A. M. Ghe; J. W. Muir; K. Sik und L. Koch) 75

Halbmikroanalyse von Chalkopyrit (Kupferkies) (J.-E. Goris und J.-L. de Hauss; W. Janczak) 77

Analyse von SO_3-Nebeln sowie SO_2-Gas (J. B. Lombardo) 77

Potentiometrische Bestimmung von Chrom und Eisen nebeneinander in Chromiten (H. Bozon und S. Bozon) 77

Quantitative Analyse von Tonmineralien mit Hilfe des Röntgenspektrometers (G. Talvenheimo und J. L. White) 78

Bestimmung von freiem SiO_2 und Al_2O_3 in Tonmineralien (M. D. Foster) . . 78

Sauerstoffbestimmung in Chrom nach dem Vakuumschmelzverfahren (W. S. Horton und J. Brady; A. L. Beach und W. G. Guldner; H. G. Short) 78

Stahl (H. Gotô und Y. Kakita; L. M. Kulberg, L. A. Molot und L. F. Grigoreva; V. I. Kusnecov und L. M. Budanova) 79

Bestimmung von ungebundenem Kalk in Silicatprodukten (G. O. Assarsson und J. M. Bokström) 80

Bestimmung der Art der oberflächenaktiven Stoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Waschmittel (C. Kortland und K. F. Dammers) 80

Luft (F. Stitt und Y. Tomimatsu; F. Stitt, A. H. Tjensvold und Y. Tomimatsu; A. S. Aruina) 140

Jodometrische Zinnbestimmung in Mineralien (A. Doadrio) 142

Bestimmung von Arsen in Legierungen, Rohkupfer, Messing, Elektrolytkupfer und Abfallprodukten (J. Kinnunen und B. Merikanto; C. Wadelin und M. G. Mellon) 142

Bestimmung von Schwefel in unlöslichen Sulfiden (J. Bertetti) 142

Gravimetrische Bestimmung von Wolfram in Erzen, Konzentraten und Rückständen (J. Kinnunen; C. H. R. Gentry und L. E. Sherrington; H. Freund, M. L. Wright und R. K. Brookshire) 143

Abtrennung des Mangans bei der Analyse von Zementen und Kalkstein (B. L. Ingram und L. Bean) 144

Colorimetrische Bestimmung von Kupfer in pflanzlichem Material mit Natriumdiäthyldithiocarbaminat (W. A. Forster; V. Šedivec und V. Vašák) 144

Photo-Rex-Methode zur Bestimmung von Phosphat in Pflanzenaschen (P. Lederle; P. Laske) 145

Bestimmung von Nickel in pflanzlichem Material neben anderen Metallen (W. A. Forster) 145

Methoden zur Analyse des Petroleums (H. Levin) 145

Bestimmung von Tetraäthylblei in Kraftstoffen (A. Grünwald) 146

Bestimmung von Stickstoff in Erdöl und Erdölprodukten (G. R. Lake) . . . 146

Seite

Nachweis von Cyclohexanthiol in hochschwefelhaltigem Roherdöl (R. C. Arnold, Ph. J. Launer und A. P. Lien) 146
Isolierung und Identifizierung der Thiophene im Schieferöl (I. W. Kinney jr., J. R. Smith und J. S. Ball) 147
Analyse von harzfreien Ölfarben (V. Toubol) 147
Bestimmung des Verseifungsäquivalentes von niedrigsiedenden Estern (R. L. Shriner und R. C. Fuson; R. Davis) 147
Nachweis von Ölbeimengungen in Erdnußöl (J. Vizern und L. Guillot) . . . 148
Bestimmung der Säurezahl pflanzlicher Öle (I. Vargas Fuentes) 148
Jodzahlbestimmung höherer ungesättigter Fettsäuren mit einer Doppelbindung (F. Čůta und Z. Kučera) 148
Jodzahlbestimmung nach Rosenmund-Kuhnhenn (K. W. Rosenmund und Kuhnhenn; G. H. Benham und L. J. Klee; H. J. Lips; Amer. Oil Chemists' Society; R. W. Planck; F. C. Pack und I. A. Goldblatt, G. H. Benham und L. J. Klee) 149
Jodzahl von rohem Butyl-Kautschuk (L. L. Currie; S. G. Gallo, H. K. Wiese und F. J. Nelson) 150
Bestimmung der fettlöslichen Farbstoffe in Lippenstiften, Schminken und ähnlichen kosmetischen Präparaten (J. Deshusses und P. Desbaumes; Mottier und Potterat; Mottier und Potterat; J. Deshusses und P. Desbaumes) 150
Bestimmung der Schaumzahlen von Waschmitteln (H. Machemer, W. Aderhold und K. Heinz; H. Machemer, W. Griess und H. Mugele) 151
Gehaltsbestimmung der Methylchlorsilane (M. Kahlert und H. Clauss; J. Krutzsch) 151
Bestimmung des Acetonunlöslichen in käuflichen Lecithinen (H. R. Stopper, B. A. Saffer und S. T. Bauer; Off. and Tent. Methods of the Amer. Oil Chemists' Soc.) 152
Literatur (J. Krönert; R. Weihrich; M. Zimmermann) 229
Atmosphärische Luft (P. P. Mader, M. W. Heddon, T. Lofberg und R. H. Koehler; P. F. Urone und M. L. Druschel) 231
Wasser (H. Iveković und A. Gertner; B. Berck; B. Davidov) 232
Spektrophotometrische Analyse von Leichtmetallegierungen auf Aluminiumbasis (M. Jean; D. F. Phillips und L. J. Holton; M. D. Cooper; M. Jean; A. I. Busev; W. G. Hayes und E. W. Jones) 233
Chloridbestimmung in Titanschwamm (M. Codell und J. J. Mikula) 234
Bestimmung des Kaliumgehaltes und der Natriumspuren in Kaliumsalzen (C. Jackson) 235
Bestimmung von Metallkationen (Ca, Mg, K, Na) nebeneinander in Bodenauszügen (A. Klimes-Szmik) 235
Anwendung der Aktivierungsanalyse zur Bestimmung von Spurenelementen (W. A. Brooksbank, G. W. Leddicotte und H. A. Mahlman) 236
Qualitative Chromatographie von höheren Fettsäuren (R. G. Baker) 236
Schädlingsbekämpfungsmittel (E. C. Jennings jr. und D. G. Edwards; M. G. Mellon; J. N. Hogsett, H. W. Kacy und J. B. Johnson; C. Cueto und W. E. Dale; A. E. Smith und G. M. Stone; Z. V. Ivanova) 236
Citronenöl (J. W. Salz; W. O. Winkler; A. F. Seeker und W. E. Kirby) . . . 239
Untersuchung der Selektivität des Hydrierprozesses (A. L. Markman) . . . 240
Literatur (F. Spausta; E. Brunhuber; W. Schaefer; J. Lanker; W. Langenbeck) 382
Bestimmung der Verseifungszahlen (A. Marín-Górriz und D. Martín-García) 384
Fettsäuren und Triglyceride (R. Rigamonti und V. Riccio) 384

Seite

Nachweis von Pferdefett in Rinder- und Schweinefett (C. Franzke) 384

Papierchromatographischer Nachweis von Glycerin und Glykolen in Tabak (K. G. Bergner und H. Sperlich; K. G. Bergner und H. Sperlich) 384

Bestimmung von größeren Mengen Glycerin (A. F. Williams; J. W. Erskine u. Mitarb.) 385

Schnellanalyse der Fällungslösung für Viscose (K. Ueno; W. Biedermann und G. Schwarzenbach; J. R. Munger, R. W. Nippler und R. S. Ingols) 385

Titrimetrische Bestimmung von Pyrophosphat in Waschmitteln (W. Dewald und H. Schmidt; H. Schmidt und W. Dewald) 386

Schwefelbestimmung in Kohle mittels der Eschka-Mischung (M. Bates) . . 387

Trennung von Kohlenwasserstoffen und sauerstoffhaltigen Verbindungen (J. Entel, C. H. Ruof und H. C. Howard) 387

Literatur (M. Huybrechts; F. Wilborn) 456

Bestimmung kleiner Wismutgehalte in metallischem Kupfer (Z. Zábranský). 457

Bestimmung von Selen und Tellur in metallischem Kupfer (F. D. L. Noakes; B. S. Evans) 457

Bestimmung von Eisen in metallurgischen Produkten bei Gegenwart von Kupfer (J. Kinnunen und B. Merikanto; K. Someya) 458

Magnesiumlegierungen (A. Mayer, G. Bradshaw und J. Deutschman; D. F. Swinehart; A. Bacon; A. Rauch; F. Richter; St. E. Wiberley, L. G. Bassett, A. M. Burrill und H. Lyng) 458

Bestimmung von Spuren Aluminium mittels Aluminon in Zink und Zinklegierungen (E. F. Pellowe und F. R. F. Hardy; C. L. Luke und K. C. Braun) 460

Colorimetrische Bestimmung kleiner Antimonmengen in Zink, Aluminium, Zinn und deren Legierungen (M. Jean; H. Gotô und Y. Kakita) 460

Abtrennung des Kupfers bei der Cadmium- und Zinkbestimmung in Cd-Cu- und Zn-Cu-Legierungen (M. M. Tillu; M. M. Tillu und J. Telang; M. M. Tillu) 461

Aluminiumlegierungen (J. C. Sergeant; M. Jean; G. Norwitz; G. Norwitz; G. Norwitz) 461

3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Genormte Methoden zur Analyse ätherischer Öle (de Dortan-Sontag) 152

Bestimmung des Cumaringehaltes von Steinklee (V. Ferencz und L. Veres; J. M. Slatensek und E. R. Washburn) 152

Spektrophotometrische Bestimmung von Nicotin in Tabak (B. G. Charterjee, B. Ramamoorthy, C. Dakshinamurti und K. C. Gulati; R. B. Griffith und R. M. Jeffrey) 153

Nachweis von Cholin und Acetylcholin in Weißdorn (U. Fiedler, G. Hildebrand und R. Neu; F. Feigl, V. Anger und O. Frehden) 153

Quantitative Bestimmung der Alkaloide des Mutterkorns (Z. Blažek und J. Böswart; H. Brindle, J. E. Carless und H. B. Woodhead) 153

Reproduzierbarkeit des geometrischen Korrekturverfahrens bei der spektrophotometrischen Bestimmung von Vitamin A (H. H. Bagnall und F. G. Stock; D. C. M. Adamson, W. F. Elvidge, N. T. Gridgeman, E. H. Hopkins, R. E. Stuckey und R. T. Taylor) 154

Spektroskopische Eigenschaften von Vitamin A_2 (H. R. Cama und R. A. Morton) 154

Gehaltsbestimmung von Vitamin B_1 (E. Graf und E. Fiedler) 154

Bestimmung von Tocopherol in Weizenkeimöl (H. Koch und W. Ponsold; M. Furter und R. E. Meyer). Mit 1 Textabbildung 155

Seite

Analytik des Lokalanästheticums „Falicain" (H. Bräuniger und H. W. Raudonat; F. Vieböck und Schwappach) 155
Bestimmung von Succinyl-bis-cholin (R. Rutkowski) 156
Gasvolumetrische Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (H. Harting). Mit 1 Textabbildung 156
Chemische Wertbestimmung von Penicillin (H. Vogt) 157
Literatur (H. P. Kaufmann) 387
Anwendung der Polarographie bei der Analyse pharmazeutischer Präparate (P. Zuman) 387
Bestimmung von Arzneimitteln in nichtwäßrigen Lösungen (J.-A. Gautier und F. Pellerin) 388
Prüfungsmethoden homoopathischer Tinkturen (H. Schindler; P. Rózsa) . . 388
Colorimetrische Methoden zur Bestimmung von Digitoxin (J. M. Rowson; J. M. Rowson und F. J. Dyer) 388
Papierchromatographische Trennung der Digitalisglucoside (G. Vastagh und J. Tuzson; A. B. Svensen und K. B. Jensen; D. Lawday) 389
Polarographie herzwirksamer Glucoside (P. Zuman und F. Šantavý; P. Zuman) 389
Colorimetrische Bestimmung von Rutin in den Blütenkeimen von Sophora japonica, L. (K. Imai und K. Furuya) 390
Papierchromatographischer Nachweis von Cholin, Vitamin B_1, Vitamin B_2, Nicotinsäure und Nicotinsäureamid (Au. Heyndrickx) 390
Qualitative und quantitative Methoden zur Bestimmung von Isonicotinsäurehydrazid (P. G. W. Scott; T. Canbäck) 390
Elektrophoretische Trennung der Tuberculostatica p-Aminosalicylsäure (PAS) und Isonicotinsäurehydrazid (INH) (W. Smolarek und G. Dlugosch) 391
Identifizierung und Trennung einiger Lokalanästhetica (Anästhesin, Novocain, Larocain) (G. Wagner; G. Wagner) 391
Polarographische Bestimmung von Percain und Nupercain (G. Dušinský) . . 391
Nachweis von Chlorogensäure und Kaffeesäure in Weißdorn (U. Fiedler) . . 392
Chromatographische Verfahren bei Wertbestimmungen alkaloidhaltiger Drogen (H. Böhme; K. W. Merz und R. Frank; G. Siewert) 463
Bestimmung des Colchicins und die Wertbestimmung von Semen Colchici (H. Böhme und H.-J. Bolder; W. Poethke und H. Trabert; R. Lang) . . 463
Papierchromatographischer Nachweis von Nicotin, Nornicotin und Anabasin (E. Wegner; D. Kraft; E. Werle und J. Koch) 464
Polarographische Bestimmung des Morphins (H. B. Rasmussen; H. B. Rasmussen, C. Hahn und K. Ilver; B. Jámbor) 464
Papierchromatographische Trennung von Sulfonamiden (G. Wagner) . . . 464
Polarographische Bestimmung von Oxytetracyklin (Terramycin) und Chlortetracyklin (Aureomycin) (J. Doskočil) 464

4. Auf Physiologie und Pathologie bezügliche Methoden.

Literatur (H. Bode und H. Ludwig) 157
Fehlerquellen bei klinisch-chemischen Bestimmungen (R. J. Henry, S. Berkman, O. J. Golub und M. Segalove) 158
p_H-Messungen an der Hautoberfläche (C. G. Schirren) 158
Bestimmung von Natrium im Harn (M. O'Sullivan) 158
Beryllium (T. Y. Toribara und R. E. Sherman; T. Y. Toribara und P. S. Chen jr.) 158
Bestimmung von Glucose in Urin (D. J. de Jong) 159

Seite

Spektrophotometrische Bestimmung von 7-Oxy-2-acetylaminofluoren (Ch. M. Damron und H. M. Dyer; H. M. Dyer, H. E. Ross und H. P. Morris) . 159

Colorimetrische Bestimmung kleinster Eiweißmengen in Körperflüssigkeiten und Gewebe (E. Böhle und H. Fischer; H. Fraenkel-Conrat und M. Cooper; W. C. Schneider) 160

Trennung und Identifizierung von Ketosäuren des Blutes durch Papierchromatographie (M. F. S. El Hawary und R. H. S. Thompson) 317

Papierchromatographie organischer Phosphorsäureester (S. Burrows, F. S. M. Grylls und J. S. Harrison; C. S. Hanes und F. A. Isherwood; R. S. Bandurski und B. Axelrod) 318

Bestimmung von Trypaflavin im Harn (C. Brilmayer, A. Kohler und A. Mack) 319

Colorimetrische Bestimmung des Albumin-Globulinverhältnisses (M. Noverraz) 319

Bestimmung von Kreatinin im Serum (M. H. Roscoe) 319

Papierchromatographie von C_{19}-Steroiden (Ch. D. Kochakian und G. Stidworthy; R. B. Burton, A. Zaffaroni und E. H. Keutmann) 320

Spektrophotometrische Bestimmung der Oxyhämoglobinsättigung und des Sauerstoffgehaltes im Blut (A. Roos und J. A. Rich) 392

Photometrische Bestimmung von Citronensäure in biologischen Flüssigkeiten (R. H. Ettinger, L. R. Goldbaum und L. H. Smith jr.) 392

Chromatographische Trennung der Cholinester (K.-B. Augustinsson und M. Grahn; S. Hestrin) 393

Lipidbestimmung (A. Gibor und P. L. Kirk) 394

Bestimmung des Kreatins mit Diacetyl in Orangen (I. Abelin und J. Raaflaub; M. M. Barrit) 394

Refraktometrische Gesamteiweißbestimmung (H. Eitner) 395

Nephelometrische Bestimmung der Serumglobuline mit Ammoniumsulfatlösung (E. J. Fredenburgh und B. P. Hecht) 395

Chromatographische Trennung von Arbutin und Methylarbutin (E. Angeletti und G. di Modica) 395

Farbreaktion auf Steroide mit Perchlorsäure (H. Tauber) 396

Berechnung der Harn-17-Ketosteroide (E. R. Cook und M. E. Rooks; W. Zimmermann; N. H. Callow, R. K. Callow und C. W. Emmens; C. Hamburger; E. R. Cook) 396

Bestimmung der C_{21}-Steroide (R. I. Cox; S. B. Barker und W. H. Summerson; W. H. Daughaday, H. Jaffe und R. H. Williams) 396

Chromatographische Trennung gebundener Gallensäuren (A. Norman) . . 397

Farbreaktionen auf einige Gallensäuren (E. P. Häussler; E. P. Häussler; E. P. Häussler) 398

Trennung von Tauro-, Glyko-, Desoxy-Dehydrocholsäure und Cholsäure (J. Beyreder und H. Rettenbacher-Däubner) 398

Bestimmung der Mandelsäure im menschlichen Gallensaft (F. Bister und J. H. Wolff; K. Linhardt und E. Reichold) 398

Papierchromatographische Trennung der Gallenfarbstoffe (R. Kehl und W. Stich; W. Stich, R. Kehl und H. R. Walter) 399

Mikrobestimmung von Bilirubin im Serum (D. Y.-Y. Hsia, H.-H. Hsia und S. S. Gellis) 399

Bestimmung von Purinbasen (K. Dimroth und H.-G. Meyer-Brunot) 399

Bestimmung von Adenin (H. G. Koritz und F. Skoog; A. J. Glazko und L. M. Wolf; D. L. Woodhause) 400

Bestimmung von Adeninthiomethylribosid und 5-Thiomethylribose (R. L. Smith und F. Schlenk; R. Willstätter und G. Schudel; T. F. Lavine) . . 400

Namen- und Sachverzeichnis 465

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung Laucherthal/Hohenzollern.

Eine photometrische Bestimmungsmethode des Kupfers mit Äthylendiamintetraessigsäure.

Von

WALTER NIELSCH* und GERHARD BÖLTZ.

Mit 3 Textabbildungen.

(Eingegangen am 24. März 1954.)

Einleitung.

Die Meßgenauigkeit der heute dem Chemiker zur Verfügung stehenden Filterphotometer, z. B. ELKO II, gestattet es, in Metallegierungen auch die hohen Prozentsätze der Legierungspartner schnell und genau zu bestimmen[5]. Diese neuen Möglichkeiten zwingen, hierfür auch entsprechende chemische Arbeitsverfahren auszuarbeiten. Für die photometrische Kupferbestimmung haben wir schon verfeinerte Verfahren[7,8] kürzlich bekanntgegeben. Nunmehr wollen wir über eine neue photometrische Methode ausführlich berichten, die gegenüber den bisher bekannten Bestimmungsmöglichkeiten große Vorzüge besitzt und sich durch große Einfachheit in der Ausführung auszeichnet.

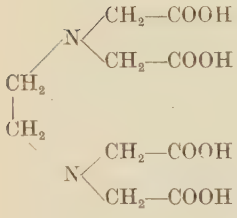
Anwendungen der Komplexone in der photometrischen Analyse.

Seit der Einführung der sogenannten Komplexone (Nitrilotriessigsäure, Äthylendiamintetraessigsäure usw.) in die Maßanalyse durch SCHWARZENBACH[18] haben diese Verbindungen, die zum Teil schon lange Zeit bekannt sind (vgl. z. B. [1, 2, 14]), sehr rasch eine große Bedeutung in der analytischen Chemie erlangt[5]. Sie dienen außer als maßanalytische Reagenzien hauptsächlich als Mittel zur Maskierung von störenden Metallen. Über ihre Verwendung als Reagenzien in der Spektralphotometrie und Colorimetrie liegen bisher nur verhältnismäßig wenig Arbeiten vor. So wurde die Äthylendiamintetraessigsäure zur Bestimmung von Mangan[15, 16, 17], Chrom[4, 20] und Kobalt[15] in der Stahlanalyse vorgeschlagen. Die vorteilhaften Eigenschaften der Komplexone veranlaßten uns, systematische Untersuchungen über weitere Anwendungsmöglichkeiten anzustellen. Die meisten gefärbten Verbindungen der Komplexone sind für Extinktionsmessungen besonders geeignet, weil das betreffende Metall in einer sehr stabilen Bindung vorliegt. Die Lösungspartner (Säuren oder andere Salze) beeinflussen daher die Bindung und damit die Farbe der Lösung wenig oder gar nicht. Dies ist ein großer Vorteil gegen-

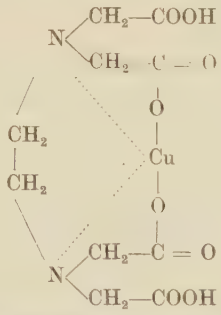
* Jetzt: Riedel-De Haën Aktiengesellschaft, Chemische Fabriken, Seelze b. Hann.

über vielen anderen colorimetrischen oder photometrischen Reagenzien, die sehr schwache Komplexe bilden und deshalb schon gegen geringe Änderungen in der Zusammensetzung der Lösung empfindlich sind. Die chemischen Unzulänglichkeiten solcher Verfahren machen es häufig unmöglich, die hohe Meßgenauigkeit moderner Filterphotometer (z. B. ELKO II) voll auszunutzen. Nach unseren Erfahrungen bedeutet die Einführung der Komplexone eine wesentliche Verbesserung in dieser Richtung. Es gelingt, sehr genaue, oft überraschend gut reproduzierbare Werte zu erzielen. Nach den bisherigen Untersuchungen kann die Nitrilotriessigsäure zur photometrischen Bestimmung von Kupfer[11], Kobalt[12] und Eisen[13] benutzt werden. Mit Äthylendiamintetraessigsäure können recht vorteilhaft Chrom[6], Nickel[9] und Eisen[10] bestimmt werden.

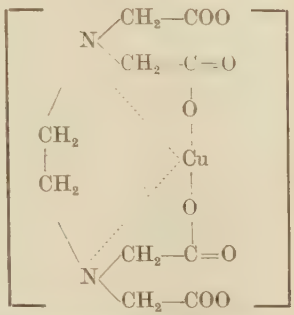
Wie im folgenden gezeigt werden soll, ist die photometrische Bestimmung des Kupfers mit Äthylendiamintetraessigsäure besonders einfach und genau durchzuführen. Die Äthylendiamintetraessigsäure bildet mit Kupfer-Ionen Innerkomplexverbindungen, wobei das Metall-Ion an der Ausbildung von 3 Fünfringen beteiligt ist. Der besondere Aufbau des Kupferkomplexes unter Vorhandensein der Äthylenbrücke bedingt, daß das Kupferatom in 3 Nebenvalenzringen fest eingefügt ist, und zwar in zwei Nebenvalenzringen erster Art und einen Nebenvalenzring zweiter Art. Da so ein sehr beständiger Komplex vorliegt, war zu erwarten, daß dieser gegen die verschiedenen Salze und Säuren, wie diese in der Analyse auftreten können, relativ unempfindlich ist. Demgegenüber reagieren z. B. die Kupfer-Ammoniakkomplexe bei ihrer Verwendung in der photometrischen Analyse sehr empfindlich auf Änderungen der Salzgehalte oder Säuren.



Äthylendiamintetraessigsäure.



Kupteräthylendiamintetraessigsäure.



Natriumsalz der Kupferäthylendiamintetraessigsäure.

Versuche und Versuchsergebnisse.

Reagenzien. Alle bei den nachfolgend beschriebenen Versuchen benutzten Reagenzien waren, soweit nichts anderes angegeben ist, Präparate pro analysi der Fa. Merck, Darmstadt bzw. der Chem. Fabrik Siegfried, Zofingen, Schweiz oder Riedel-De Haën, Seelze.

Apparatur. Die optischen Messungen zur Ermittlung der Durchlässigkeitskurven der Kupferkomplexverbindungen der Äthylendiamintetraessigsäure wurden mit einem Spektralphotometer mit Glasoptik, Type M 4 der Fa. Carl Zeiß, Oberkochen, ausgeführt. Es fand das übliche Ausschlagsmeßverfahren Anwendung. Die Untersuchung der Versuchseinflüsse und die Ausarbeitung des photometrischen Bestimmungsverfahrens geschah mit Hilfe filterphotometrischer Messungen (Substitutionsmethode) im Gerät ELKO II der Fa. Carl Zeiß, Oberkochen. Das Gerät ELKO II wurde mit der Gluhlampe und Filter S 75 E benutzt. Um die Versuchseinflüsse sehr genau und sicher zu erfassen, wurde unter Ausnutzung der vollen möglichen Meßgenauigkeit des ELKO II an der Durchlässigkeitsskala sorgfältig die Ablesung vorgenommen. Hierbei wurden niemals größere Abweichungen in den Durchlässigkeitswerten beobachtet als $\pm 0{,}01\%$. Bei sorgfältigem Arbeiten ist es möglich, sehr genaue Messungen* durchzuführen, und somit schon die geringsten Versuchseinflüsse zu erfassen. Auf eine an sich zulässige Mittelwertbildung aus vielen Meßwerten konnte verzichtet werden, da die Streuung der Messungen so gering ist, daß eine Verkleinerung der zufälligen Fehler der Einzelmeßwerte durch Mittelwertbildung sich als nicht notwendig erwies. Sämtliche verwendeten Volumenmeßgeräte waren amtlich geeicht und wurden sorgfältig benutzt, um systematische und zufällige Meßfehler möglichst klein zu halten. Die Arbeitstemperatur blieb immer nahe bei 20° C. Ein Thermostat wurde nicht angewendet. Die Messung der p_H-Werte wurde auf elektrometrischem Wege (Röhrenvoltmeter) durchgeführt.

Durchlässigkeitskurven der Komplexe der Äthylendiamintetraessigsäure mit Kupfer bei verschiedenen p_H-Werten.

Auf Grund von Vorversuchen wurden 3 Kupferlösungen mit gleicher Kupferkonzentration bei verschiedenen p_H-Werten, nämlich 2,0, 4,8 und 12,1 nach Zusatz von Äthylendiamintetraessigsäure im Spektralphotometer auf ihre Lichtdurchlässigkeit in verschiedenen Spektralbereichen geprüft. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der Abb. 1 wiedergegeben. Man sieht, daß die verschiedenen Kurven ein sehr breites und flaches Durchlässigkeitsminimum im Bereich von 700—750 mμ haben. Auf Grund des flachen Verlaufes des Durchlässig-

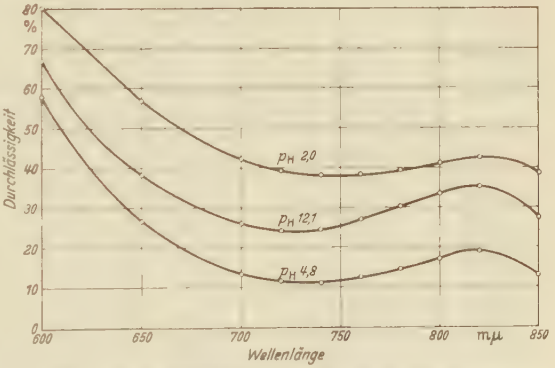


Abb. 1. Durchlässigkeitskurven des Kupferkomplexonats bei verschiedenen p_H-Werten.

* Bei Ausnutzung der vollen Ablesegenauigkeit an der Meßtrommel des ELKO II stellen wir zur Ausschaltung von Fehlern durch den toten Gang immer in der gleichen Drehrichtung ein. Der tote Gang der Meßvorrichtung ist sehr klein und beträgt nur etwa 0,01% an der Skala der Meßtrommel. Die Vorsichtsmaßregel der Einstellung von einer Seite her ist also nur erforderlich, wenn man Wert darauf legt, die 4. Dezimale der Extinktion möglichst genau zu bestimmen.

keitsminimums sind alle physikalischen Voraussetzungen gegeben, bei Benutzung geeigneter Filter sehr genaue photometrische Bestimmungen durchführen zu können, vorausgesetzt, daß der p_H-Wert hinreichend konstant gehalten wird.

Im Gerät ELKO II fand für die filterphotometrischen Messungen auf Grund der Durchlässigkeitskurve das Filter S 75 E in Verbindung mit der Glühlampe Verwendung.

Abhängigkeit der Färbung der Kupfer-Äthylendiamintetraessigsäurekomplexe vom p_H-Wert.

Um die Abhängigkeit festzustellen, wurde Äthylendiamintetraessigsäure mit Kupfersalzen umgesetzt und mit Hilfe von Puffersubstanzen jeweils ein bestimmter p_H-Wert eingestellt. Im einzelnen verfuhr man wie folgt:

Versuchsausführung. 800,0 mg Elektrolytkupfer wurden in 25 ml Salpetersäure 1:1 gelöst. Die nitrosen Gase wurden verkocht und nach Abkühlen wurde im 100 ml-Kolben zur Marke aufgefüllt. Von dieser Kupferstammlösung wurden 5,00 ml (entsprechend 40 mg Kupfer) jeweils in einen 100 ml-Glaskolben gegeben und mit verschiedenen Pufferlösungen auf die in der Tab. 1 angegebenen p_H-Werte eingestellt. Dann wurden 10,00 ml einer wäßrigen 0,1 m Dinatriumäthylendiamintetraacetatlösung einpipettiert, worauf man zur Marke auffüllte. Die Durchlässigkeit dieser Lösungen wurde im Gerät ELKO II gemessen und der p_H-Wert der Lösungen wurde zur Kontrolle nochmals elektrometrisch geprüft.

Die so erhaltenen Werte sind in Tab. 1 und Abb. 2 enthalten.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Färbung der Kupfer-Äthylendiamintetraessigsäurekomplexe vom p_H-Wert.*
Meßbedingung: Gerät ELKO II, Glühlampe, Filter S 75 E, in 1,000 cm-Küvetten.

p_H-Wert	Extinktionsmodul berechnet	Durchlässigkeit in % abgelesen	p_H-Wert	Extinktionsmodul berechnet	Durchlässigkeit in % abgelesen
0,02	0,1530	70,31	6,50	0,5787	26,38
0,65	0,2412	57,38	6,75	0,5768	26,50
1,38	0,3253	47,28	6,90	0,5572	27,72
2,35	0,4226	37,79	7,02	0,5331	29,30
3,61	0,5200	30,30	7,23	0,4778	33,28
4,46	0,5686	27,00	7,38	0,4219	37,85
4,75	0,5787	26,38	7,82	0,3653	43,12
4,92	0,5787	26,38	9,00	0,3038	49,68
5,25	0,5789	26,37	9,65	0,2923	51,02
5,53	0,5788	26,37	10,10	0,2914	51,12
5,95	0,5787	26,38	11,70	0,2844	51,95
6,28	0,5789	26,37	12,62	0,2808	52,38

Über den Mechanismus der Reaktion zwischen Kupfer-Ion, Wasser und dem Säurerest der Äthylendiamintetraessigsäure (abgekürzt Y) läßt sich durch unsere optischen Messungen folgendes aussagen: Der von Schwarzenbach[18] vermutete Hydroxokomplex, angedeutet durch die

Gleichung $CuY^{2-} - OH^- = CuOHY^{3-}$, existiert im p_H-Bereich von 4,75 bis 6,50 und zeigt sich durch seine relativ hohe und streng reproduzierbare Extinktion an. Das Absinken der Extinktion ab p_H 6,50 deutet auf die Abtrennung der Hydroxylgruppe in diesem Gebiet. Diese Abtrennung scheint im alkalischen Gebiet so weit fortgeschritten zu sein, daß dann nur noch das Dinatriumsalz der Kupfer-Äthylendiamintetraessigsäure vorliegen dürfte. Darauf weist die trotz Änderung des p_H-Wertes wieder fast konstante Extinktion hin.

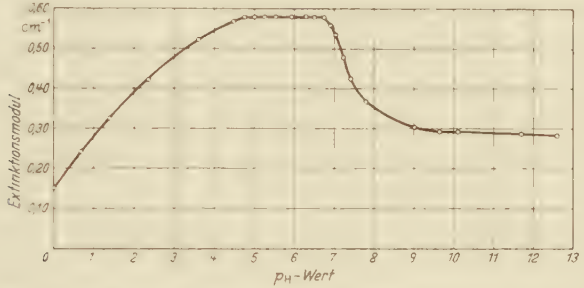


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion des Kupferkomplexonats vom p_H-Wert.

Einfluß der Äthylendiamintetraessigsäure auf die Extinktion des Kupferkomplexes bei konstantem p_H-Wert.

Es wurden steigende Mengen einer 0,1 m Lösung von Dinatriumäthylendiamintetraacetat zu 40,12 mg Kupfer (als Nitrat gelöst) mit Puffersalzlösung so eingestellt, daß sich der Hydroxokomplex des Kupfers bilden mußte, und auf 100 ml aufgefüllt. Gemessen wurde gegen eine entsprechende Blindlösung. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 und in Abb. 3 (S. 6) zusammengefaßt.

Tabelle 2. *Einfluß der Äthylendiamintetraessigsäure auf die Extinktion des Kupferkomplexes bei konstantem p_H-Wert und konstanter Kupfermenge.*
Meßbedingung: wie in Tab. 1.

ml 0,1 m Komplexonlösung	Extinktionsmodul berechnet	Durchlässigkeit in % abgelesen	p_H-Wert	ml 0,1 m Komplexonlösung	Extinktionsmodul berechnet	Durchlässigkeit in % abgelesen	p_H-Wert
1,00	0,2676	54,00	4,90	6,75	0,5738	26,68	4,84
2,00	0,3286	46,93	4,88	7,00	0,5748	26,62	4,84
3,00	0,3817	41,52	4,87	8,00	0,5751	26,60	4,85
4,00	0,4433	36,03	4,85	9,00	0,5753	26,59	4,84
5,00	0,5014	31,52	4,85	10,00	0,5753	26,59	4,85
6,00	0,5541	27,92	4,84	12,00	0,5751	26,60	4,85
6,50	0,5727	27,75	4,84	20,00	0,5753	26,59	4,84
				30,00	0,5754	26,58	4,84

Man sieht, daß die Extinktion des Komplexes bei konstantem p_H-Wert sofort konstant wird, wenn die Menge der Äthylendiamintetraessigsäure ausreicht um das Kupfer vollständig zu binden. Daß es sich in der graphischen Darstellung um den Äquivalenzpunkt handelt, wurde ergänzend

bewiesen, indem die gleiche Kupfermenge von 40,12 mg nach dem Komplexon-Titrationsverfahren[12] mit Natronlauge titriert wurde. Der Verbrauch an 0,1 n Natronlauge betrug hierbei 12,62 ml. Das entspricht einer Kupfermenge von 40,11 mg. Das Kupfer kann also mit der gleichen Exaktheit sowohl titriemetrisch als auch photometrisch bestimmt werden. Die photoelektrische Indikation kann auch zur scharfen Endpunktbestimmung bei der komplexometrischen Titration an Stelle des chemischen Indicators angewendet werden.

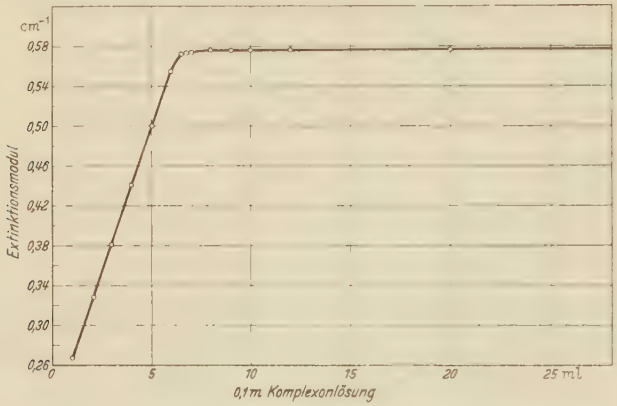


Abb. 3. Abhängigkeit der Extinktion des Kupferkomplexes von der Menge Äthylendiamintetraessigsäure bei konstantem p_H-Wert.

Nach den vorstehenden Versuchen liegt also im p_H-Bereich von 4,75 bis 6,50 ein Komplex vor, der auf 1 Atom Kupfer 1 Mol Äthylendiamintetraessigsäure enthält. Es war noch der Beweis zu erbringen, daß der im alkalischen Gebiet entstehende Komplex das gleiche Verhältnis des Kupfers zum Komplexonsäurerest aufweist. Dazu wurde dieselbe Kupfermenge mit Natronlauge ausgefällt und mit Komplexon wieder in Lösung gebracht. Hierzu wurden bei mehreren Versuchen (ohne Benutzung eines Indicators) 7,09—7,12 ml einer 0,1 m Komplexonlösung benötigt. Da der Verbrauch im sauren Gebiet 7,10 ml betrug, ist bewiesen, daß das Verhältnis der Äthylendiamintetraessigsäure zum Kupfer im sauren wie im alkalischen Gebiet das gleiche ist. Die erhöhte Extinktion im p_H-Bereich 4,75—6,50 ist durch die schon von Schwarzenbach erfolgte Annahme eines Hydroxokomplexes zwanglos zu erklären.

Entsprechend der starken komplexen Bindung des Kupfers war von vornherein zu erwarten, daß die Extinktion des Komplexes durch andere anwesende Säuren oder Salze nicht verändert werde. Zur Sicherheit wurde diese Annahme experimentell nachgeprüft, da die Unempfindlichkeit gegen Lösungspartner für die praktische Anwendung der Analysenmethode von großer Bedeutung ist.

Einfluß von verschiedenen Säuren auf die Extinktion des Kupferkomplexes.

35, 40 und 45 mg Kupfer in Form von Kupfernitrat, -sulfat, -chlorid, -bromid wurden in einem 100 ml-Meßkolben mit 10 ml 0,1 m Komplexonlösung und mit so viel Pufferlösung versetzt, daß sich ein p_H-Wert im Bereich von 4,75—6,50 einstellte. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. *Einfluß von verschiedenen Säuren auf die Extinktion des Kupferkomplexes.* Meßbedingung: wie in Tab. 1.

mg Kupfer vorliegend als Kupfersalz	Extinktionsmodul berechnet	Durchlässigkeit in % abgelesen	p_H-Wert	mg Kupfer vorliegend als Kupfersalz	Extinktionsmodul berechnet	Durchlässigkeit in % abgelesen	p_H-Wert
Kupfernitrat				Kupferchlorid			
45	0,6474	22,52	5,35	45	0,6472	22,53	5,31
40	0,5764	26,52	5,34	40	0,5768	26,50	5,35
35	0,5062	31,17	5,34	35	0,5060	31,19	5,33
Kupfersulfat				Kupferbromid			
45	0,6471	22,54	5,19	45	0,6744	22,52	5,22
40	0,5764	26,52	5,17	40	0,5768	26,50	5,20
35	0,5065	31,15	5,14	35	0,5063	31,17	5,20

Wie man aus Tab. 3 ersieht, wirken die verschiedenen Säuren bei der photometrischen Bestimmung des Kupfers nach der beschriebenen Methode nicht störend. Die Streuungen der Meßwerte bleiben innerhalb des zulässigen Streubereiches.

Einfluß der verschiedenen Puffersubstanzen auf die Extinktion des Kupferkomplexes.

Wie aus den bisherigen Ausführungen ersichtlich ist, muß man die photometrische Messung des Kupferkomplexes innerhalb eines bestimmten p_H-Bereiches durchführen. Es ist grundsätzlich möglich, sowohl im sauren als auch im alkalischen Gebiet zu arbeiten, wenn man getrennte Eichkurven benutzt. Wir haben bei der praktischen Anwendung des Analysenverfahrens bisher immer im sauren Gebiet gearbeitet, da sich für unsere Legierungen im alkalischen Gebiet keine Vorteile ergeben haben. Wir hielten es für zweckmäßig, auch zu beweisen, daß die verschiedenen Salze, die zur Pufferung der Ausgangslösungen verwendet werden können, auf die Extinktionswerte, soweit im richtigen p_H-Bereich gemessen wird, keinen Einfluß ausüben.

Versuchsausführung. 40,12 mg Kupfer in Form von Nitrat wurde wie bei den anderen Versuchen mit Komplexon III-Lösung versetzt und die verschiedenen Puffersubstanzen bis zur richtigen Einstellung des p_H-Wertes dazugegeben. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 4 (S. 8) zusammengefaßt.

Man erkennt, daß die Extinktionswerte unabhängig von der Art der Puffersubstanzen sind. Es besteht also eine große Auswahlmöglichkeit in bezug auf diese Substanzen.

Tabelle 4. *Einfluß der verschiedenen Puffersubstanzen auf die Extinktion des Kupferkomplexes.*
Meßbedingung: wie in Tab. 1.

Puffersubstanz	Extinktionsmodul berechnet	Durchlässigkeit in % abgelesen	p_H-Wert
Ammoniumacetat	0,5789	26,37	5,10
Natriumacetat	0,5789	26,37	4,85
Kaliumtetraborat	0,5787	26,38	5,55
Ammoniumchlorid und Ammoniak	0,5789	26,37	5,88
Ammoniumnitrat und Ammoniak	0,5789	26,37	5,07
Natriumtartrat	0,5789	26,37	5,52

Die Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beerschen *Gesetzes: im sauren Bereich.*

Versuchsausführung. Man gab Kupfermengen zwischen 25 und 45 mg als Nitrat in einen 100 ml-Meßkolben, fügte 10 ml 0,1 m Komplexonlösung zu, pufferte, füllte auf und maß im ELKO II. Die erhaltenen Werte sind in der Tab. 5 wiedergegeben.

Tabelle 5. *Aufstellung einer Eichkurve für die Bestimmung des Kupfers mit Äthylendiamintetraessigsäure im sauren Bereich.*
Meßbedingung: wie in Tab. 1.

mg Kupfer gegeben	Konzentration in mg Kupfer/ml	Extinktionsmodul berechnet	Durchlässigkeit in % abgelesen	p_H-Wert	Extinktionskoeffizient
45	0,45	0,6474	22,52	5,15	1,439
40	0,40	0,5764	26,52	5,12	1,441
35	0,35	0,5063	31,17	5,10	1,443
30	0,30	0,4329	36,90	5,10	1,443
25	0,25	0,3610	43,50	5,12	1,444

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die vorstehenden kleinen Kupfermengen nur gewählt wurden, um die Gültigkeitsgrenzen des Beerschen Gesetzes zu ermitteln. Will man Eichkurven aufstellen, die zur Bestimmung hoher Gehalte in Legierungen dienen sollen, muß man so vorgehen, daß die Kupfereinwaage und das aufgefüllte Volumen auf 4 geltende Ziffern genau sind.

Für das Gerät ELKO II stehen für die Durchlässigkeitsmessungen Küvetten mit Schichtdicken von 1—50 mm zur Verfügung. Aus dem Extinktionsmodul der Tab. 5 konnte überschläglich berechnet werden, welche Kupfermengen für die Messung in den 50 mm- und 1 mm-Küvetten zweckmäßig Verwendung finden. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 6a und b wiedergegeben, die an Hand dieser Berechnung praktisch durchgeführt wurden.

Tabelle 6. *Überprüfung der Gültigkeitsgrenzen des* Beerschen *Gesetzes, bei der Bestimmung des Kupfers mit Äthylendiamintetraessigsäure im sauren Bereich.*
Meßbedingung: Gerät ELKO II, Glühlampe, Filter S 75 E.

a) 5,000 cm-Küvette.

mg Kupfer in 100 ml gegeben	Konzentration in mg Kupfer/ml	Extinktion für 5,000 cm-Küvette	Durchlässigkeit in % abgelesen für 5,000 cm-Küvette	p_H-Wert	Extinktionsmodul berechnet	Extinktionskoeffizient je mg/Kupfer/ml
3,50	0,0350	0,2527	55,88	5,62	0,05055	1,44
4,20	0,0420	0,3026	49,82	5,67	0,06052	1,44
5,25	0,0525	0,3783	41,85	5,62	0,07566	1,44
6,30	0,0630	0,4538	35,17	5,60	0,09075	1,44
7,00	0,0700	0,5045	31,30	5,60	0,10089	1,43

b) 0,100 cm-Küvette.

		für 0,100 cm-Küvette	für 0,100 cm-Küvette			
180	1,80	0,2604	54,90	5,52	2,6043	1,44
270	2,70	0,3892	40,81	5,60	3,8923	1,44
360	3,60	0,5181	30,33	5,60	5,1813	1,44

Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem ELKO II.

Nachdem so die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes in dem Konzentrationsbereich 7,00—180 mg Kupfer in 100 ml Analysenlösung bewiesen war, mußte überprüft werden, ob sich die gewählten Bedingungen auch für sehr gut reproduzierbare Messungen eignen. Hierzu wurde eine Lösung von Kupferkomplexonat hergestellt und diese Lösung in den 10 mm-Küvetten unter Benutzung des Filters S 75 E 20mal gemessen. Diese so erhaltenen Ergebnisse sind in der Tab. 7 (S. 10) zusammengefaßt.

Aus Tab. 7 ersieht man, daß die Messungen sehr streng reproduzierbar sind und der Streubereich außerordentlich gering ist. Das Bestimmungsverfahren muß es also ermöglichen, auch hohe Legierungsgehalte genau zu bestimmen. Wie man hierbei am besten vorgeht, wird noch in einer gesonderten Arbeit gezeigt werden.

Die Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beerschen *Gesetzes: im alkalischen Bereich.*

Wie bereits S. 6 u. 7 angegeben wurde, ist die photometrische Bestimmung des Kupfers mit Äthylendiamintetraessigsäure nicht nur im sauren, sondern auch im alkalischen Gebiet möglich. Um die Gültigkeitsgrenzen des Lambert-Beerschen Gesetzes für diesen Bereich zu ermitteln, wurden folgende Versuche durchgeführt.

Versuchsausführung. Man gab die in der Tab. 8 angeführten Kupfermengen in Form von wäßriger Kupfernitratlösung in den 100 ml-Meßkolben, versetzte mit überschüssiger 0,1 m Komplexon III-Lösung und stellte mit Puffersalzgemisch-Natronlauge auf etwa p_H 10,1 ein. Anschließend wurde zur Marke aufgefüllt und im ELKO II gemessen.

Tabelle 7. *Reproduzierbarkeit der Messungen mit dem ELKO II mit der gleichen Lösung des Kupferkomplexes der Äthylendiamintetraessigsäure.*
Meßbedingung: wie in Tab. 1.

Durchlässigkeit in %	Abweichung vom Mittelwert der Durchlässigkeit	Extinktionsmodul	Abweichung vom Mittelwert des Extinktionsmoduls
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,58	$-0{,}01$	$0{,}5754_5$	$+0{,}0001_5$
26,60	$+0{,}01$	$0{,}5751_2$	$-0{,}0001_8$
26,60	$+0{,}01$	$0{,}5751_2$	$-0{,}0001_8$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,58	$-0{,}01$	$0{,}5754_5$	$+0{,}0001_5$
26,58	$-0{,}01$	$0{,}5754_5$	$+0{,}0001_5$
26,58	$-0{,}01$	$0{,}5754_5$	$+0{,}0001_5$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
26,59	0,00	$0{,}5752_8$	$-0{,}0000_2$
Mittelwerte 26,59	$-0{,}001$	$0{,}5753_0$	0,0000
Quadrat. Mittelwert (mittlerer Fehler der Einzelmessung)	0,005		$0{,}0000_8$

Tabelle 8. *Überprüfung der Gültigkeitsgrenzen des* Beer*schen Gesetzes bei der Bestimmung des Kupfers mit Äthylendiamintetraessigsäure im alkalischen Bereich.*
Meßbedingung: Gerät ELKO II, Glühlampe, Filter S 75 E.

a) 5,000 cm-Küvette.

mg Kupfer in 100 ml gegeben	Konzentration in mg Kupfer/ml	Extinktion für 5,000 cm-Küvette	Durchlässigkeit in % abgelesen für 5,000 cm-Küvette	p_H-Wert	Extinktionsmodul berechnet	Extinktionskoeffizient je mg/Kupfer/ml
8,00	0,0800	0,3057	49,42	10,12	0,0611	0,765
2,00	0,1200	0,4600	34,62	10,10	0,0920	0,764
6,00	0,1600	0,6108	24,51	10,10	0,1222	0,763

b) 0,100 cm-Küvette.

mg Kupfer in 100 ml gegeben	Konzentration in mg Kupfer/ml	Extinktion für 0,100 cm-Küvette	Durchlässigkeit in % abgelesen für 0,100 cm-Küvette	p_H-Wert	Extinktionsmodul berechnet	Extinktionskoeffizient je mg/Kupfer/ml
400	4,00	0,3078	49,21	10,13	3,078	0,769
600	6,00	0,4591	34,78	10,15	4,591	0,765
800	8,00	0,6100	24,50	10,09	6,100	0,762

Störmöglichkeiten.

Die Äthylendiamintetraessigsäure bildet mit vielen Metallen Verbindungen, die sämtlich wasserlöslich sind. Es können somit durch das Reagens keine Trübungen in Analysenlösungen hervorgerufen werden. Da die verschiedensten Säuren keinen Einfluß auf die Ausbildung der Extinktion haben und selbst farbige Ionen wie z. B. Nickel in geeigneter Weise kompensiert werden können, sind keinerlei Störungen bei der praktischen Anwendung des Verfahrens zu befürchten.

Technische Anwendung.

Das vorstehende Bestimmungsverfahren wird bei uns schon seit längerer Zeit praktisch verwendet. Es ist ohne weiteres möglich, mit Hilfe dieser Methode in zinnhaltigen und zinnfreien Kupferlegierungen das Kupfer sehr schnell photometrisch zu bestimmen. Selbst die Analyse der Nickel-Kupferlegierungen, wie z. B. Monelmetall, bereitet keinerlei Schwierigkeiten. Die beschriebene Methode ist allen anderen bisher bekannten photometrischen Bestimmungsverfahren des Kupfers, die im gleichen Konzentrationsbereich arbeiten, wesentlich überlegen. Die Ausführung des Verfahrens bei Metallegierungen wird noch gesondert bekanntgegeben werden.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß man Kupfer nach Überführung in das komplexe, blau gefärbte Äthylendiamintetraacetat, dessen Extinktionsmaximum zwischen 700 und 750 mμ liegt, photometrisch bestimmen kann. Die Extinktion des Komplexes ist bei gleicher Kupferkonzentration vom p_H-Wert abhängig. Die photometrische Bestimmung des Kupfers kann sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich durchgeführt werden, jedoch sind hierzu getrennte Eichkurven notwendig. Die Färbung des jeweiligen Kupferkomplexon-Komplexes ist unabhängig von den Säuren, die zum Lösen des Kupfers Verwendung gefunden haben oder im Laufe des Analysenganges zusätzlich in die Lösung gekommen sind. Auch haben die verschiedensten Puffersalzgemische einschließlich der Ammoniumverbindungen zur Einstellung des p_H-Wertes keinen Einfluß auf die Ausbildung der Extinktion. Das LAMBERT-BEERsche Gesetz ist im sauren Gebiet bei p_H = 4,75—6,50 für Kupferkonzentrationen von 0,035 bis

3,60 mg Kupfer/ml erfüllt. Im alkalischen Bereich bei einem p_H-Wert von etwa 10,0 ist das Lambert-Beersche Gesetz in einem Konzentrationsbereich von 0,08—8,0 mg Kupfer/ml gültig. Das flache Extinktionsmaximum im Bereich von 700—750 $m\mu$ schafft die Voraussetzungen, mit einem geeigneten Filterphotometer und passenden Filtern sehr genaue Messungen der Durchlässigkeit durchzuführen. Da die Äthylendiamintetraessigsäure auch mit anderen Metallen teils ungefärbte, teils gefärbte Komplexverbindungen bildet, die sämtlich wasserlöslich sind, ist das beschriebene Bestimmungsverfahren für die technische Analyse von sehr vielen Legierungen bestens geeignet. Es ist allen bisher bekannten Verfahren, die Kupfer im gleichen Konzentrationsbereich photometrisch zu bestimmen gestatten, durch die geringe Störanfälligkeit wesentlich überlegen.

Die Verfasser danken Herrn Hüttendirektor Dr. Gossmann für die Erlaubnis, die vorstehenden Ergebnisse veröffentlichen zu dürfen.

Literatur.

[1] Brintzinger, H.: D.R. Pa.B. 187071 VI 48a (1. 4. 1939); D.R. Pa.B. 196438 VIa/48a (9. 12. 1941); DRP 731 102 Kl. 48a. — [2] Brintzinger, H., u. G. Hesse: Z. anorg. allg. Chem. **249**, 113—118 (1942). — [3] Flaschka, H.: Österr. Chemiker-Ztg. **54**, 234 (1953). — [4] Jean, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **6**, 278 (1952); vgl. diese Z. **138**, 222 (1953). — [5] Nielsch, W.: Erzmetall 1954 (im Druck); Referate Angew. Chem. **65**, 601 (1953); Metall **7**, 900 (1953); Erzmetall **7**, 419 (1953). — [6] Nielsch, W., u. G. Böltz: Metall (im Druck). — [7] Nielsch, W., u. G. Böltz: Z. f. Metallkunde (im Druck). — [8] Nielsch, W., u. G. Böltz: Diese Z. **141**, 321 (1954). — [9] Nielsch, W., u. G. Böltz: Anal. chim. Acta (Amsterdam) (im Druck). [10] Nielsch, W., u. G. Böltz: Mikrochem. (demnächst). — [11] Nielsch, W., u. G. Böltz: Diese Z. **142**, 406 (1954). — [12] Nielsch, W., u. G. Böltz: Diese Z. (demnächst). — [13] Nielsch, W., u. G. Böltz: Diese Z. **142**, 329 (1954). — [14] Pfeiffer, P., u. W. Offermann: Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1 (1942). — [15] Přibil, R.: Collect. czechoslov. chem. Commun. **14**, 320 (1949); vgl. diese Z. **132**, 38 (1951). — [16] Přibil, R., u. E. Hornychová: Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 456 (1950); vgl. diese Z. **132**, 38 (1951). — [17] Přibil, R., u. E. Hornychová: Chem. Listy **44**, 101 (1950); vgl. diese Z. **135**, 361 (1952). — [18] Schwarzenbach, G.: Helv. chim. Acta **29**, 1338 (1946); vgl. auch Druckschrift „Komplexone", Zofingen (Schweiz): B. Siegfried.

Dr. Walter Nielsch, Seelze bei Hannover, Hannoversche Str. 33.

Aus der Versuchsanstalt der Fürstlich Hohenzollernschen Hüttenverwaltung Laucherthal/Hohenzollern.

Die photometrische Bestimmung des Wismuts mit Thioharnstoff.

II. Mitteilung.

Ausführung in salzsaurer Lösung.

Von

WALTER NIELSCH* und GERHARD BÖLTZ.

Mit 2 Textabbildungen.

(Eingegangen am 6. April 1954.)

Einleitung.

Vor kurzem haben wir in dieser Zeitschrift gezeigt[1], daß man bei der Wismutbestimmung auf die in der Analysenlösung vorhandenen Anionen Rücksicht nehmen muß, da hierdurch die Durchlässigkeitskurven des Wismut-Thioharnstoffkomplexes eine Veränderung erleiden. Wir hatten darauf hingewiesen, daß die Wismutbestimmung in verschiedenen säurehaltigen Lösungen vorgenommen werden kann. Doch gelten bei Anwesenheit der verschiedenen Säuren ganz bestimmte Bedingungen, die eingehalten werden müssen, um streng reproduzierbare Messungen durchführen zu können. Im nachstehenden soll über die Bestimmung in salzsaurer Lösung berichtet werden.

Ausführung der Wismutbestimmung in salzsaurer Lösung.

In unserer ersten Mitteilung haben wir bereits die Durchlaßkurven des Wismut-Thioharnstoffkomplexes in salzsaurer Lösung wiedergegeben. Aus diesen Messungen ergibt sich, daß man die salzsauren Analysenlösungen zweckmäßig im Gebiet von 440 mμ mißt. Hierfür kommt beim Gerät ELKO II das Filter S 45 E in Verbindung mit der Glühlampe oder der Quecksilberbrenner in Verbindung mit dem Filter Hg 436 in Frage. Da sich die Messung mit dem Filter S 45 E durch eine größere Empfindlichkeit auszeichnet, haben wir diese bei unseren Versuchen gewählt.

Abhängigkeit der Extinktion von der Thioharnstoffkonzentration.

Wismutlösung. 100,0 mg Wismut wurden in Salzsäure unter Zugabe von etwas Perhydrol gelöst, das Chlor wurde verkocht und die Lösung auf 1000 ml aufgefüllt. Die Wismutkonzentration dieser Lösung beträgt somit 100 μg Wismut je ml Lösung. Der Ansatz geschah so, daß diese Wismutlösung 5%ig an Salzsäure war.

Versuchsausführung. 10,00 ml der Wismutlösung wurden jeweils in einem 100 ml-Meßkolben mit Thioharnstofflösungen verschiedener Konzentration in 5%iger Salzsäure zur Marke aufgefüllt.

* Jetzt: Riedel-De Haën Aktiengesellschaft, Chemische Fabriken, Seelze bei Hannover.

Tabelle 1. *Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in salzsaurer Lösung von der Thioharnstoffkonzentration.*
(Wismutkonzentration 10 μg/ml in 5%iger Salzsäure.)

Meßbedingung: ELKO II, mit Glühlampe und Filter S 45 E jeweils in 1,000 cm-Küvetten gegen eine entsprechend hergestellte Blindlösung gemessen.

%-Gehalt der Lösung an Thioharnstoff	Durchlässigkeit in % gemessen	Extinktionsmodul	%-Gehalt der Lösung an Thioharnstoff	Durchlässigkeit in % gemessen	Extinktionsmodul
0,5	83,15	0,0801	5,0	45,98	0,3374
1,0	62,20	0,2062	6,0	44,59	0,3508
2,0	54,55	0,2632	8,0	44,20	0,3546
3,0	50,16	0,2996	10,0	44,22	0,3544
4,0	47,52	0,3231	12,0	44,19	0,3547

Wie man aus der Tab. 1 und der Abb. 1 an Hand der durchgeführten Versuche feststellen kann, ist die Extinktion konstant, sobald der Thioharnstoffgehalt mindestens 8% beträgt.

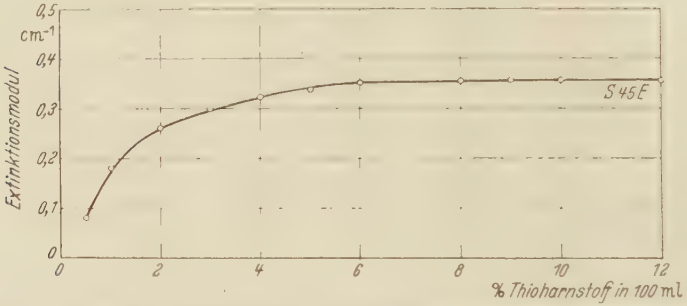


Abb. 1. Abhängigkeit der Extinktion des Wismutthioharnstoffchloridkomplexes von der Thioharnstoffkonzentration bei konstantem Säuregehalt.

Abhängigkeit der Extinktion von der Salzsäurekonzentration.

Jeweils wurden von der Wismutstammlösung mit verschiedenen salzsauren 9%igen Thioharnstofflösungen in Salzsäure wechselnder Konzentration Analysenlösungen hergestellt. Der Gehalt an Salzsäure wurde titrimetrisch bestimmt. Das Ergebnis dieser Versuche ist in der Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 2. *Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in 9%iger Thioharnstofflösung von der Salzsäurekonzentration.*
(Wismutkonzentration 10 μg/ml.)
Meßbedingung: wie in Tab. 1.

%-Gehalt der Lösung an Salzsäure	Durchlässigkeit in % gemessen	Extinktionsmodul	%-Gehalt der Lösung an Salzsäure	Durchlässigkeit in % gemessen	Extinktionsmodul
2,0	43,95	0,3570	10,5	47,59	0,3225
2,8	44,20	0,3546	15,3	62,12	0,2068
5,0	44,21	0,3545	17,9	66,18	0,1793
7,5	44,25	0,3541	24,0	69,40	0,1586

Die vorstehenden Versuche haben somit ergeben, daß man in 2,8 bis 7,5%iger salzsaurer Lösung arbeiten muß, damit die Extinktion von der Salzsäurekonzentration unabhängig ist.

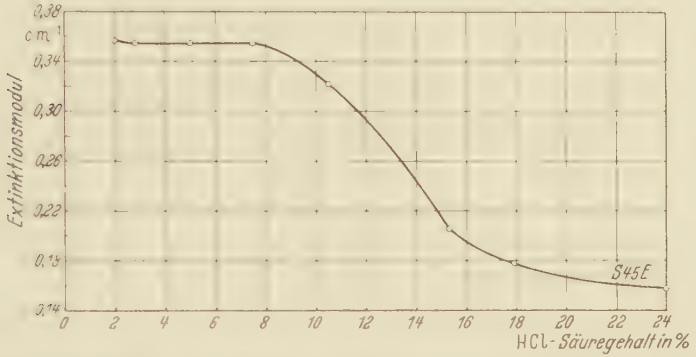


Abb. 2. Abhängigkeit der Extinktion des Wismutthioharnstoffchloridkomplexes von der Säurekonzentration bei konstanter Thioharnstoffmenge.

Abhängigkeit der Extinktion von der Temperatur.

Die zu untersuchende Lösung, die 9% Thioharnstoff und 5% Salzsäure enthielt, wurde in eine dicht schließende Küvette übergeführt und bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Da kein Thermostat zur Verfügung stand, sind diese Werte nicht sehr genau, reichen aber für eine Orientierung aus.

Tabelle 3. *Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in salzsaurer Lösung von der Temperatur.*

Meßbedingung: wie in Tab. 1.

Meßtemp. °C	Δ T °C	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	Δ E	Δ E/Δ T
10		41,52	0,3819		
	5			— 0,0173	— 0,0034
15		43,19	0,3646		
	3			— 0,0071	— 0,0024
18		43,90	0,3575		
	2			— 0,0027	— 0,0013
20		44,18	0,3548		
	5			— 0,0051	— 0,0010
25		44,70	0,3497		
	10			— 0,0108	— 0,0010
35		45,82	0,3389		

Man erkennt aus Tab. 3, daß die Temperaturempfindlichkeit der Extinktion beachtlich ist. Die photometrische Bestimmungsmethode ist hierdurch in ihrer Genauigkeit begrenzt.

Abhängigkeit der Extinktion von der Zeit.

Es kam eine Analysenlösung, die unter den schon beschriebenen Bedingungen hergestellt wurde, nach verschiedenen Zeiten im ELKO II zur Messung. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 4 wiedergegeben.

Tabelle 4. *Abhängigkeit der Extinktion des Thioharnstoff-Wismutkomplexes in salzsaurer Lösung von der Zeit.*

Meßbedingung: wie in Tab. 1.

Zeit in Minuten	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul
0	44,19	0,3547
1	44,20	0,3546
2	44,25	0,3541
5	44,22	0,3544
10	44,38	0,3528
30	45,00	0,3468

Die vorstehenden Ergebnisse zeigen, daß eine geringe Zeitabhängigkeit vorhanden ist, die aber in den meisten Fällen gegenüber dem Temperatureinfluß vernachlässigt werden darf.

Aufstellung einer Eichkurve und Erfüllung des Beerschen *Gesetzes.*

Von der Wismutstammlösung wurden steigende Mengen in einen 100 ml-Meßkolben gegeben und mit salzsaurer Thioharnstofflösung versetzt. Die Konzentration an Thioharnstoff betrug 9% und die Salzsäurekonzentration 5%.

Tabelle 5. *Aufstellung einer Eichkurve und Erfüllung des* Beerschen *Gesetzes.*

Meßbedingung: wie in Tab. 1.

µg Wismut je ml Lösung	Durchlässigkeit in %	Extinktionsmodul	Extinktionskoeffizient (je µg Wismut je ml Lösung)
1,0	92,22	0,0352	0,0352
2,0	84,69	0,0722	0,0360
4,0	71,43	0,1461	0,0365
6,0	60,71	0,2167	0,0361
8,0	51,60	0,2873	0,0359
10,0	44,20	0,3546	0,0355
12,0	37,90	0,4214	0,0351
16,0	27,81	0,5558	0,0348
20,0	21,05	0,6767	0,0338

Wie man aus den Werten des Extinktionskoeffizienten (Extinktionsmodul je µg Wismut je ml Lösung) ersehen kann, weicht die Eichkurve geringfügig von einer Geraden ab. Ähnliche Verhältnisse lagen bei der photometrischen Messung des Wismut-Thioharnstoffkomplexes in salpetersaurer Lösung vor.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß die Wismutbestimmung mit Thioharnstoff, die bisher in salpetersaurer Lösung ausgeführt wurde, auch in salzsaurer Lösung möglich ist. Es ist notwendig, daß die zu untersuchende Lösung mindestens 8% Thioharnstoff und 2,8—7,5% Salzsäure enthält. Unter diesen Bedingungen ist die Extinktion unabhängig vom Thioharnstoff-

und Salzsäuregehalt. Obwohl im Extinktionsmaximum gemessen wird, hat die Temperatur der zu messenden Lösungen einen erheblichen Einfluß auf die Extinktionswerte. Die Leistungsfähigkeit der Wismutbestimmung ist daher nicht durch das Meßgerät begrenzt, sondern durch die Temperaturabhängigkeit der Extinktion. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, daß auch eine geringe Zeitabhängigkeit in der Extinktionsausbildung vorhanden ist. Soweit man innerhalb 10 min nach beendeter Reagenszugabe mißt, darf man mit streng übereinstimmenden Werten rechnen. Für weniger hohe Ansprüche ist auch eine Ablesung nach 30 min noch zulässig. Da die Eichkurve leicht gekrümmt ist, empfiehlt es sich, nicht mit Eichfaktoren, sondern mit Eichkurven zu arbeiten.

Literatur.

[1] Nielsch, W., u. G. Böltz: Diese Z. 142, 321 (1954).

Dr. Walter Nielsch, Seelze bei Hannover, Hannoversche Straße 33.

Aus dem gärungsphysiologischen Laboratorium
Alfred Jørgensen, Kopenhagen.

Chemische Bestimmung von Monobromessigsäure in Most, Obstsaft, Bier oder Wein.

Von
Albert Hansen.

(Eingegangen am 17. Mai 1954.)

Das im folgenden beschriebene Verfahren zum Nachweis und zur Bestimmung von Monobromessigsäure zerfällt in drei Teile: 1. Isolierung von etwa vorhandener Monobromessigsäure und Umbildung des Broms in Kaliumbromid. 2. Qualitativer Nachweis von Bromid. 3. Quantitative Bestimmung von Bromid und Umrechnung auf Monobromessigsäure.

1. Isolierung der Monobromessigsäure und Überführung in Brom-Ion.

Man isoliert die Monobromessigsäure oder ihre Ester vom Material durch Perforierung mit Äther. Durch Behandlung mit Kaliumhydroxyd wird das Brom in der Monobromessigsäure in Kaliumbromid übergeführt.

Ausführung. Notwendige Reagenzien*: Etwa 2 n Kaliumhydroxydlösung; Äther, Ph. d.; Magnesiumoxyd; etwa 2 n Schwefelsäure.

* Zur Herstellung aller Reagenzien — auch derjenigen, die im folgenden genannt werden — muß destilliertes Wasser, das unmittelbar vorher aus einer alkalischen Permanganatlösung redestilliert worden ist, benutzt werden. Destilliertes Wasser, das zur Auflösung, Verdünnung, Auswaschen und dergleichen verwendet wird, muß von derselben Qualität sein.

50—100 ml des Materials* werden in einen Perforierungsapparat gegossen, der oben eine metallene Kühlbirne trägt und unten durch einen Schliff mit einem konischen 300 ml-Kochkolben verbunden ist. In diesen gießt man 150 ml Äther und 1—2 ml 2 n Kaliumhydroxydlösung. Der Apparat wird auf einem elektrischen Sandbad aufgestellt, Kühlwasser wird durch die Kühlbirne geleitet und der Äther wird zum Kochen gebracht. Man perforiert 24 Std lang so rasch, daß mindestens 30 Tropfen je min von der Kühlbirne herabfallen.

Nach erfolgter Perforierung wird der Äther im Apparat mittels eines Scheidetrichters von der wäßrigen Phase getrennt und dem Äther im Kolben beigegeben. Man läßt den Äther abdampfen, und der alkalische, wäßrige, in der Regel bräunliche Überrest wird in eine kleine Porzellanschale gegossen; der Kolben wird mit 2 × 10 ml destilliertem Wasser nachgespült. Man gibt 10 mg Magnesiumoxyd zu und dampft auf dem Wasserbad vollständig ein. Der Abdampfrückstand wird vorsichtig über einer Gasflamme erwärmt, bis er anfängt schwarz zu werden, wonach die Schale etwa 2 Std lang in einem elektrischen Muffelofen bei einer Temperatur von etwa 475° C, aber nicht über 500° C, erhitzt wird. Die Schale wird abgekühlt, der meist schwarze oder graue Überrest wird mit 5 ml kochendem Wasser übergossen. Nach gründlichem Umrühren und Abschabung tröpfelt man vorsichtig zunächst 1—2 ml und dann so viel verdünnte Schwefelsäure in die Flüssigkeit, daß der p_H-Wert der Lösung 5 beträgt. Die Prüfung erfolgt in sehr kleinen, mit einem zugespitzten Glasstäbchen entnommenen Tropfen auf einem mit p_H-Skala versehenen Indicatorpapier. Die Lösung bleibt 15 min stehen, die p_H-Zahl wird nochmals geprüft und, wenn nötig, durch weiteren Säurezusatz richtiggestellt. Hierauf wird die Lösung in einen 25 ml-Meßkolben gegossen, mit destilliertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und durch ein kleines trockenes Filter filtriert. Das auf diese Weise erhaltene Filtrat soll *Aschelösung* genannt werden.

2. Nachweis des Brom-Ions.

Das Brom wird bei einem p_H-Wert möglichst nahe an 5,5 durch Chloramin entbunden und nach F. L. Hahn[1] mit Fluorescein als rotes Tetrabromfluorescein (Eosin) nachgewiesen.

Ausführung. Notwendige Reagenzien: Molarer Acetatpuffer, p_H 5,5 (1 Vol. m Essigsäure- + 8 Vol. m Natriumacetatlösung); Fluoresceinlösung (0,1 g Natriumfluoresceinat in 1 Liter Wasser); 0,02 m Chloraminlösung (5,6 g Chloraminum, Ph. d., in 1 Liter Wasser gelöst); alkalische Thiosulfatlösung (5 g Na_2CO_3 + 0,5 g $N_2S_2O_3$ in 100 ml Wasser).

2—4 ml Aschelösung werden mittels einer Pipette in ein mit Chromschwefelsäure gereinigtes und danach gründlich abgespültes Reagensglas gebracht. In ein anderes ähnliches Reagensglas wird eine entsprechende Menge redestilliertes Wasser abgemessen. Zu den beiden Gläsern setzt man der Reihe nach 5 ml Pufferlösung, 5 Tropfen Fluoresceinlösung und 5 Tropfen Chloraminlösung und schüttelt nach jedem Zusatz. Nach 90 sec versetzt man mit 1 ml alkalischer Thiosulfatlösung. Wenn die so behandelte Aschelösung beim Vergleich mit der Blindprobe einen roten Schimmer oder eine rote Farbe zeigt, ist Bromid vorhanden. Die Probe gestattet, etwa 5 μg Kaliumbromid sicher nachzuweisen.

Anmerkung. Die Reaktion ist nicht für Bromid spezifisch, auch Jodid ergibt eine rote Farbe, obgleich von einer etwas anderen Nuance. Das Vorhandensein von Jodid kann in der folgenden Weise nachgewiesen werden:

* Kohlensäurehaltige Getränke werden vor der Perforierung entcarbonisiert.

Zu 1—2 ml Aschelösung werden 0,5 ml 10%ige Schwefelsäure, 1 Tropfen 10%ige Natriumnitritlösung und 1 ml Chloroform zugefügt. Die Mischung bleibt 5 min stehen und wird dann kräftig geschüttelt. Wenn Jodid vorhanden ist, färbt sich die Chloroformschicht rotviolett. Die Erfassungsgrenze beträgt etwa 10 μg Kaliumjodid.

Trennung von Bromid und Jodid siehe W. Rothe[3].

3. Bestimmung des Brom-Ions.

Das Bromid wird von Hypochlorit in einer Puffermischung bei p_H etwa 6,5 über freies Brom zu Bromat oxydiert.

$$Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O \rightarrow 2\,HBrO_3 + 10HCl.$$

Die Salzsäure wird vom Puffer gebunden und der Vorgang verläuft deshalb quantitativ von links nach rechts. (Etwa vorhandenes Jodid wird auch oxydiert.) Der Überschuß an Hypochlorit wird durch Natriumformiatlösung entfernt, wonach das Bromid jodometrisch in saurer Flüssigkeit titriert wird.

Die Methode rührt im Prinzip von van der Meulen[2] her, die nachstehende Ausführung entspricht im wesentlichen der von W. Rothe[3] angegebenen Arbeitsvorschrift.

Ausführung. Notwendige Reagenzien: Etwa 1 n Natriumhypochloritlösung: Man leitet in eine Lösung von 8,8 g Natriumhydroxyd in 150 ml Wasser Chlor ein, bis eine Gewichtzunahme von 7,1 g stattgefunden hat. Danach wird mit destilliertem Wasser auf 200 ml aufgefüllt. Der Chlorgehalt muß ab und zu kontrolliert werden. Wenn er um mehr als 25% abgenommen hat, wird die Lösung verworfen. — Phosphatpufferlösung, p_H 6—7, wird hergestellt durch Auflösen von 28 g KH_2PO_4 und 72 g $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ in 1 Liter destilliertem Wasser. Der p_H-Wert ist zu kontrollieren. — Gesättigte Ammoniummolybdatlösung; 50%ige Natriumformiatlösung; 25%ige Schwefelsäure; Jodstärkepapier; Kaliumjodid; 0,002 n Thiosulfatlösung.

10 (5) ml Aschelösung werden in ein Reagensglas von 20 mm × 170 mm einpipettiert. 1 ml Hypochloritlösung (bei über 100 μg Br 2 ml) und 1 ml Pufferlösung werden zugesetzt. Das Reagensglas wird in einem Becherglas mit destilliertem Wasser erhitzt, bis die Temperatur des Wasserbades auf 70° C gestiegen ist. Diese Temperatur wird 5 min gehalten. Das Reagensglas wird nun herausgenommen und unter dem Wasserhahn auf Zimmertemperatur abgekühlt. Ein entnommener Tropfen darf das Jodstärkepapier nicht färben. Der Inhalt wird in ein 50 ml-Erlenmeyer-Kölbchen geschüttet, einige Kristalle Kaliumjodid werden beigegeben, das Reagensglas wird zunächst 2mal mit je 5 ml Wasser, dann einmal mit 2 ml 25%iger Schwefelsäure nachgespült. Sowohl Wasser als auch Schwefelsäure werden der im Erlenmeyer-Kölbchen befindlichen Flüssigkeit beigemischt. Nach 5 min wird das entbundene Jod mit 0,002 n Thiosulfatlösung titriert, indem man gegen den Schluß der Titration 4 Tropfen Stärkelösung beigibt. Bei Brommengen von über 25 μg verwendet man eine 0,004 n Thiosulfatlösung. Eine passende Mikrobürette von 1 ml wird benutzt.

1 ml 0,002 n Thiosulfatlösung entspricht 26,65 μg Br bzw. 46,30 μg $CH_2BrCOOH$.

Eine Blindbestimmung muß natürlich vorgenommen werden. Der Blindwert ist aber gewöhnlich Null oder sehr nahe an Null, wenn analysenreine Chemikalien und redestilliertes Wasser verwendet werden (siehe Fußnote S. 17).

Wenn Jodid vorhanden gewesen ist, kann dieser Stoff durch Oxydieren und Reduzieren in saurem Milieu bestimmt werden. Dabei wird das Brom entbunden und verdampft, während das Jodid zu Jodat oxydiert wird[3].

Analysenbelege.

Bromidbestimmung in einer Kaliumbromidlösung. Abgemessene Mengen Bromidlösung (0,01 g KBr/Liter) wurden in einer kleinen Porzellanschale mit 1 ml 30%iger Kalilauge, 20 Tropfen Süßmost und 10 mg Magnesiumoxyd vermischt. Die Mischung wurde auf dem Wasserbad vollständig abgedampft, über einer Gasflamme bis zur Schwärzung erwärmt und in einem elektrischen Ofen 1 Std lang auf 500° C erhitzt. Danach wurde die Asche mit verdünnter Säure wie gewöhnlich behandelt. Tab. 1 enthält die Ergebnisse:

Tabelle 1.

Angewandt µg K Br	Verbraucht 0,002 n $Na_2S_2O_3$-Lösung ml	Gefunden µg K Br
10,0	0,26	10,1
15,0	0,38	15,1
20,0	0,50	19,7
25,0	0,63	24,9
30,0	0,75	29,6

Bestimmung von Monobromessigsäure. Man stellte eine 1%ige wäßrige Lösung von Monobromessigsäure her. 100 ml dieser Lösung wurden mit Kaliumhydroxyd alkalisch gemacht und $^1/_2$ Std mit Rückflußkühlung gekocht. Nach Abkühlung und Zusatz eines geringen Überschusses an verdünnter Salpetersäure wurde das Bromid nach Volhard titriert. 56,00 mg Br wurden als Bromid gefunden. Theoretisch sollte 57,55 vorhanden sein. Das Präparat war also 97,4% in bezug auf Brom.

1 ml der Lösung von Monobromessigsäure (= 0,974 mg $CH_2BrCOOH$) wurde in einer Porzellanschale mit 1 ml 30%iger KOH-Lösung, 10 mg Magnesiumoxyd, 0,5 ml Süßmost und 5 ml Wasser vermischt. Nach dem Eindampfen, Glühen und Neutralisieren wurde auf 25 ml verdünnt. 10 ml dieser Lösung wurden nach S. 19 weiterbehandelt. Tab. 2 enthält die Ergebnisse:

Tabelle 2.

Angewandt mg $CH_2BrCOOH$	Verbraucht ml 0,002 n $Na_2S_2O_3$-Lösung	Gefunden $CH_2BrCOOH$	
		mg	% der angewandten Menge
0,974	8,35	0,968	99,3
0,974	8,00	0,926	95,1
0,974	8,20	0,950	97,5
0,974	8,20	0,950	97,5
0,974	8,05	0,932	95,5
0,974	8,30	0,961	98,6

Bestimmung von Monobromessigsäure in Süßmost. Einem Süßmost wurden die unten angegebenen Mengen Monobromessigsäure beigemischt (die Reinheit der verwendeten Präparate ist vom Bromgehalt aus bestimmt). Der Süßmost wurde hierauf nach der beschriebenen Methode analysiert.

Tabelle 3.

Angewandt mg/l $CH_2BrCOOH$	Gefunden $CH_2BrCOOH$ mg/l	Gefunden $CH_2BrCOOH$ % der angewandten Menge
1,97	1,88	95,4
1,98	1,97	99,5
1,48	1,39	93,9
0,985	0,940	95,5
0,974	0,926	95,1
0,974	0,926	95,1

Literatur.

[1] Hahn, F. L.: C. R. Acad. Sci. (Paris) **197**, 245 (1933); vgl. diese Z. **97**, 209 (1934). — [2] van der Meulen, J. H.: Chem. Weekbl. **28**, 82 (1931); vgl. diese Z. **91**, 46 (1933). — [3] Rothe, W.: Pharmazie **5**, 68 (1950); vgl. diese Z. **132**, 444 (1951).

Albert Hansen, Laboratoriumsdirektor,
Kopenhagen, V, Frydendalsvej 30 (Dänemark).

Aus der Weinabteilung (Leiter: Dr. H. Grohmann) der Pfälz. Landw. Versuchsstation und Chemischen Untersuchungsanstalt Speyer.

Der papierchromatographische Nachweis von Eugenol und Anisaldehyd in Dessertwein und weinhaltigen Getränken.

Von
F. H. Mühlberger.

(Eingegangen am 18. Mai 1954.)

Die Weinanalytik sah sich in letzter Zeit in steigendem Maße vor die Aufgabe gestellt, weinfremde Aromastoffe vor allem in Dessertweinen nachzuweisen, oder über die Natur weinfremder, zum größten Teil aromatischer Zusätze in weinhaltigen Getränken Aussagen zu machen.

Die Schwierigkeiten des Nachweises fremder geruchs- und geschmacksbildender Stoffe im Wein sind bekannt. Sie erklären sich allein schon daraus, daß diese Stoffe nur in sehr geringer Menge vorhanden sind und von einer großen Anzahl von Begleitstoffen abgetrennt werden müssen. Die Erfassung und Isolierung ist noch relativ leicht möglich bei Stoffen mit analytisch ausgeprägter, von den anderen Inhaltsstoffen des Weines deutlich abweichender Eigenart, wie z. B. bei Alkaloiden. So gelang der Nachweis und auch die Bestimmung eines Zusatzes von Chinarinde über die Chinaalkaloide nach einer nur unwesentlich abgeänderten Methode von A. Guillaume u. Schweitzer[7] verhältnismäßig leicht. Weit schwieriger ist es, wenn man sich für den Nachweis bestimmter Zusätze an Verbindungen zu halten hat, welche sich von den im Wein natürlicherweise vorhandenen nur undeutlich unterscheiden.

Dies dürfte sowohl für das vor allem für Nelken typische Eugenol als auch für den Anisaldehyd zutreffen.

Es war klar, daß nur von der Papierchromatographie neue Möglichkeiten auch in dieser Richtung zu erwarten waren. Erste Beiträge stammen von W. Göpfert[4], welcher den papierchromatographischen Nachweis von Vanillin nach K. G. Bergner u. H. Sperlich[1] auf Wein anwandte; H. Grohmann u. F. H. Mühlberger[5] ermitteln die Größenordnung des bereits 1942 von K. Hennig u. F. Villforth[3] im Wein nachgewiesenen natürlichen Vanillingehaltes. In einer weiteren Mitteilung erweitern H. Grohmann u. F. H. Mühlberger[6] die Möglichkeiten der papierchromatographischen Trennung und des Nachweises fremder Aromastoffe in Wein auf den wegen seiner Luftempfindlichkeit analytisch besonders schwierig zu behandelnden Zimtaldehyd.

Bereits W. Göpfert[4] erwähnt neben dem von ihm in einem Dessertwein nachgewiesenen Vanillin auch einen Geruch und Geschmack nach Nelken (Eugenol). Der Trennung und dem Nachweis dieses für die Aromatisierung sehr beliebten Stoffes sowie dem in der Parfümerie vielfach benutzten synthetischen, aber auch in der Natur vorkommenden Anisaldehyd in den Aromastoffen des Weines sollte die vorliegende Arbeit dienen.

Eugenol findet sich in der Natur hauptsächlich im Nelkenöl, in welchem es zu 70—85% enthalten ist. Darüber hinaus aber ist es auch mit 4—8% im Zimtöl und ferner im Piment-, Galgant-, Sternanis-, Muskatnuß-, Lorbeerblätter-, Kalmus- und Rosenöl vorhanden. Es ist eine farblose, an der Luft sich bräunende Flüssigkeit (Kp 252° C), unlöslich bzw. sehr wenig löslich in Wasser und 10%igem Alkohol, leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig und 1—2%iger Kalilauge. Eugenol ist wasserdampfflüchtig. Es gibt mit konz. Schwefelsäure in der Kälte eine tiefrote Farbe. In wäßrig-alkoholischer Lösung färbt es sich mit stark verdünnter Eisenchloridlösung blaugrün. Eine blaue Farbe entsteht beim Erwärmen mit Phosphorwolframsäure - Phosphormolybdänsäure. Formalin - Schwefelsäure läßt eine violette Farbe entstehen, während beim Zusammenbringen von Eugenol mit Phloroglucin in Substanz in Gegenwart von konz. Salzsäure eine Rotfärbung auftritt. Eugenol reduziert Silberlösung.

Der Anisaldehyd, p-Methoxybenzaldehyd, ist im Anis-, Sternanis- und Fenchelöl enthalten, in welchem er aus dem hauptsächlich vorhandenen Anethol, dem p-Propenylanisol, entsteht. Bedeutsam ist, daß auch die piperonalhaltige, als minderwertig angesehene Tahiti-Vanille Anisaldehyd enthält. Auch der Anisaldehyd ist eine farblose Flüssigkeit (Kp 248° C) und bräunt sich an der Luft. Er ist zu 0,2% in kaltem Wasser löslich und unbeschränkt löslich in Alkohol und Äther. Als Aldehyd bildet er Hydrazone und ist auch einer Reihe anderer Aldehydreaktionen zugänglich. Nach N. K. Smith[10] wie nach P. N. van Eck[3] gibt er mit Benzidin eine orangegelbe Farbe.

Die Sichtbarmachung von Eugenol und Anisaldehyd auf Papier.

Das zur Lösung der gestellten Aufgabe vorgesehene papierchromatographische Verfahren erfordert zunächst die Sichtbarmachung des farblosen Eugenols und des Anisaldehyds auf dem Papier. Für Anisaldehyd

ergeben sich infolge der Reaktionsfähigkeit der Aldehydgruppe keine Schwierigkeiten. Am geeignetsten erwies sich das Besprühen mit stark salzsaurer, gesättigter Hydrazinsulfatlösung, wobei mit 20 μg Anisaldehyd auf dem Papier sofort ein intensiv hellgrüner, schon im Tageslicht und viel stärker noch im UV-Licht fluorescierender Fleck des Anisaldehydhydrazons entsteht. Nicht minder geeignet, zur weiteren Identifizierung und zur Sicherung notwendig, ist die Reaktion mit Benzidin, welches in der von R. H. Horrocks[9] zum Nachweis reduzierender Zucker empfohlenen Lösung mit Alkohol und Eisessig benutzt wurde. Es bildet sich sofort beim Besprühen des Papiers ein gelber Fleck, der unter der Quarzlampe eine sattgelbe Farbe zeigt. Mit beiden Reaktionen unterscheidet sich damit der Anisaldehyd deutlich und unverwechselbar von dem mit Hydrazin und mit Benzidin gleichfalls reagierenden Zimtaldehyd, welcher ein citronengelbes Hydrazon und mit Benzidin eine braunrote, im UV-Licht noch deutlicher zu unterscheidende dunkelrotbraune Farbe gibt.

Auf beide Reagenzien spricht Eugenol, wie nicht weiter überraschen kann, nicht an. Von den anderen bekannten Reaktionen auf Eugenol, soweit sie für die Sichtbarmachung auf Papier überhaupt in Frage kommen konnten, erwiesen sich alle zur Übertragung auf Papier, insbesondere hinsichtlich Empfindlichkeit, als ungeeignet. Lediglich mit Phloroglucin-Salzsäure gelang es noch, einen Flecken mit 10 μg Eugenol bei 6 mm Durchmesser auf dem Papier sichtbar zu machen. Das Reagens war bereitet aus einer gesättigten alkoholischen Lösung von Phloroglucin, die auf 10 ml mit 2 ml konzentrierter Salzsäure angesäuert wurde. Es ließ bald nach dem Besprühen auf dem Papier mit Eugenol rosarote Flecken entstehen. Die Empfindlichkeit dieser Reaktion war aber auch unter Benutzung anderer Oxyphenole und weiterer Abänderung der Zusammensetzung, auch unter Zuhilfenahme des UV-Lichtes, unzureichend.

Endlich gelang es, in ammoniakalischer Silbernitratlösung ein sehr gut geeignetes Reagens zur Sichtbarmachung des Eugenols auf Papier zu finden. Schon 2–3 min nach dem Besprühen, je nach Konzentration des aufgetragenen Eugenols, bei sehr geringen Mengen etwas später (bis höchstens 10—15 min), bildet sich mit 10 μg bei Zimmertemperatur eine intensive, tief blauschwarze Färbung aus, die fest haftend ist und durch das zur Haltbarmachung nach 20 min notwendige Entfernen des überschüssigen Silbers mittels kurzer Behandlung im Fixierbad aus Natriumthiosulfat nicht beeinflußt wird. Vanillin und Zimtaldehyd bleiben völlig farblos. Anisaldehyd gibt erst in sehr großer Konzentration, mit 30 μg und mehr, eine sehr schwache, gerade noch erkennbare silbergraue Färbung. Mit Protacatechusäure entsteht sofort beim Besprühen ein dunkelbrauner Fleck, welcher mit dem blauschwarzen des Eugenols nicht

verwechselt werden kann. Eugenol zeichnet sich dabei auch noch zum Unterschied dazu durch eine dunkelblauviolette Fluorescenz im UV-Licht aus.

Beim Besprühen von Eugenol mit ammoniakalischer Kupferlösung (25%iges Ammoniak und 5%ige Kupfersulfatlösung 1 : 9) entsteht ein ockergelber Fleck, der sich deutlich von dem Blau des besprühten Papieres abhebt. Die Reaktion ist aber nicht ganz so empfindlich wie jene mit Silbernitratlösung.

Zur Ermittlung der Empfindlichkeit der Reaktionen des Anisaldehyds mit Hydrazin und der Färbung des Eugenols mit ammoniakalischer Silbernitratlösung wurden auf dem Chromatographierpapier 2043b der Firma Schleicher & Schüll steigende Mengen alkoholischer Lösungen von Anisaldehyd und Eugenol mit der Mikropipette aufgetragen, wobei diese sich auf einen Flecken von etwa 6 mm Durchmesser verteilten. Es zeigte sich, daß bei trockenem Papier im durchfallenden Licht bereits 0,2 μg Anisaldehyd an der hellgrünen Färbung erkennbar sind (nasses Papier ist unempfindlicher). Die Empfindlichkeit wird außerordentlich stark gesteigert bei Benutzung einer Quarzlampe, wobei infolge der ungewöhnlich starken, hellgrün leuchtenden Fluorescenz des Anisaldehydhydrazons noch 0,02 μg mit einer mattgrünen Färbung erkennbar sind. Bereits bei 0,09 μg Anisaldehyd geht die mattgrüne Färbung in ein hellgrünes Leuchten über.

Die Beurteilung der Empfindlichkeit der Reaktion des Eugenols mit ammoniakalischer Silbernitratlösung 15 min nach dem Besprühen, ferner nach Trocknung sowie nach Fixierung und Trocknung ergab jedes Mal als Erkennungsgrenze 0,3 μg Eugenol im durchfallenden Licht. Die Empfindlichkeit im UV-Licht ist etwas geringer.

Beide Reaktionen sind damit, selbst unter Berücksichtigung der mit dem Chromatographieren verbundenen Verdünnung durch die Verteilung auf eine größere Fläche, für die hier zu lösende Aufgabe genügend empfindlich.

Die papierchromatographische Trennung des Eugenols und Anisaldehyds von den Aromastoffen des Weines.

Um bei der chromatographischen Entwicklung die Flecken möglichst nicht zu groß werden zu lassen, war hier insbesondere die bei flüssigen Stoffen leichter stattfindende Diffussion ins Papier durch Vermeidung einer größeren Laufstrecke zu berücksichtigen. Die Angaben über das Löslichkeitsverhalten von Eugenol und Anisaldehyd, wie auch ihre Konstitution ließen bereits von vornherein eine ganze Reihe gebräuchlicher Entwicklungslösungen als ungeeignet zur Trennung von den natürlichen Aromastoffen des Weines und dem anschließenden Nachweis

erscheinen. Bei Eugenol und Anisaldehyd handelt es sich um stark lipophile Stoffe mit äußerst geringer, bzw. praktisch fast keiner Löslichkeit in Wasser.

Von dem Gedanken ausgehend, die aus Vorversuchen erkannte geringe Löslichkeit des Eugenols und des Anisaldehyds in Benzin zur Entwicklung zu benutzen, wurde Petroläther, Benzin, Kp 110—140° C, und Benzin, Kp 120—180° C, durch 5 min langes Schütteln mit Wasser gesättigt und sogleich nach Einstellen des Papierzylinders in das Chromatographiergefäß durch Zugabe des wassergesättigten Lösungsmittels entwickelt. Das Format des Papiers Schleicher & Schüll 2043 b betrug 20 × 14,5 cm, und die Tropfen von 3 Proben mit je 10 µg wurden in Abständen von 3 cm von der unteren Kante sowie mit 3,6 cm untereinander auf einen in üblicher Weise mit Bleistift gezogenen und markierten Strich aufgetragen und getrocknet. Das Papier, zum Zylinder geformt, wurde mit einem Bürohefter, ohne daß die Kanten sich berühren dürfen, zusammengeheftet. Als Gefäß dienten die von K. G. Bergner u. H. Sperlich[2] empfohlenen und für diesen Zweck recht praktischen 2 Liter Weckgläser 13 A, bei welchen in den Deckel ein Loch von etwa 4 cm Durchmesser geschnitten war und die überdies auch als Absaugtöpfe ausgezeichnet geeignet sind. In das Loch wird ein Gummistopfen mit einem bis an den Boden reichenden Glasrohr zum Zugießen des Lösungsmittels eingesetzt. Am Boden des Gefäßes befindet sich Wasser und neben einer passenden Petrischale zum Einstellen des Papierzylinders ferner noch ein kleines Gefäß, am besten ein Refraktometergläschen mit dem Lösungsmittel, in welchem ein etwa 2 × 6 cm langer Papierstreifen zur Erhöhung der Verdampfungsgeschwindigkeit steht. Zur Ausbildung der Wasser- und Benzinatmosphäre standen die so vorbereiteten Chromatographiergefäße 12 Std verschlossen. Das geringe Lösungsvermögen von Petroläther und Benzin kam dann auch hier zum Ausdruck in der Ausbildung langer Schwänze bei Eugenol und bei Anisaldehyd, wenn man sofort nach dem Einstellen das Papier entwickelte. Ließ man umgekehrt vor der Zugabe des Lösungsmittels das zu entwickelnde Papier längere Zeit, etwa 3 Std, oder auch über Nacht in der Wasser-Benzin-Atmosphäre, so fanden sich das Eugenol und der Anisaldehyd nach dem Entwickeln knapp unter der Lösungsmittelfront in einem meist über die ganze Breite des Papiers auseinandergeflossenen Streifen, der bei Petroläther schmal, bei Benzin jedoch noch überdies sehr breit war.

Dem Wassergehalt im Papier kommt also, wie bei dem Löslichkeits- und Verteilungsverhalten des Eugenols und Anisaldehydes hier nicht weiter überraschen konnte, große Bedeutung zu. Die Vermutung, daß zwischen dem sehr kleinen und zu Schwanzbildungen führenden Wassergehalt des Papiers von etwa 5% (lufttrockenes Papier) und dem ein „Auslaufen" bewirkenden zu hohen Wassergehalt von etwa 15—16% (nach

mehrstündigem Stehen im Gefäß), ein mittlerer Wassergehalt zu abgegrenzten Flecken führen würde, bestätigte sich. Bei einem Wassergehalt von etwa 10%, wie er durch geeignete, in der Arbeitsvorschrift angegebenen Versuchsanstellung schnell und einfach erreicht werden kann, ergeben bis zu 15 μg (am besten 5—10 μg) Eugenol und Anisaldehyd und auch Zimtaldehyd, nach der Sichtbarmachung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung bzw. mit Hydrazin, mit Benzin, Kp 110—140° C sowie Kp 120—180° C, gut begrenzte, runde Flecken (Durchmesser ungefähr 1,2—2 cm). Die Steighöhe des Lösungsmittels betrug etwa 14,5 cm, bei einer Wanderung des Eugenols, Anisaldehyds und Zimtaldehyds von etwa 11—12 cm. Vanillin wandert nur etwas über 1 cm und hebt sich infolge des für dieses ungenügenden Wassergehaltes unter Ausbildung eines Schwanzes kaum von der Startlinie ab.

Die R_f-Werte aus mehreren Bestimmungen errechnen sich zu:

Benzin 110—140° C Kp		Benzin 120—180° C Kp	
Eugenol	0,84	Eugenol	0,86
Anisaldehyd . . .	0,77	Anisaldehyd	0,76
Zimtaldehyd . . .	0,82	Zimtaldehyd . . .	0,82
Vanillin	0,14 (geschwänzt)	Vanillin	0,14 (geschwänzt)

Die Unterschiede in den R_f-Werten sind also, wie bei Anwendung höherer Homologen meist, etwas ausgeprägter bei Benutzung des höher siedenden Benzins. Es wird diesem deshalb der Vorzug gegeben, denn die durch die gleichzeitige Viscositätserhöhung um etwa 15 min verlängerte Entwicklungszeit ist unerheblich. Einen Nachteil bedeutet jedoch die stark erhöhte Trocknungszeit des Papiers bei Benutzung des Benzins, Kp 120—180° C, insbesondere bei Gegenwart von Zimtaldehyd wegen dessen leichter Oxydierbarkeit. Es wird darum das Benzin, Kp 100—140° C, benützt werden, wenn geringste Mengen Zimtaldehyd nachzuweisen sind.

Die Trennung des Eugenols und Anisaldehyds von den Aromastoffen des Weines und von Vanillin gelingt damit also sehr gut. Diese wandern, im Gegensatz zu Eugenol und Anisaldehyd, aber ebenso wie das Vanillin mit Benzin meist nur wenig oder bleiben überhaupt am Startpunkt zurück. Für eine ausreichende Trennung der weinfremden Aromastoffe Eugenol, Anisaldehyd und Zimtaldehyd untereinander sind die Unterschiede der R_f-Werte jedoch zu gering, zumal die Steighöhe von 14—15 cm aus den erörterten Gründen nicht wesentlich überschritten werden darf. Versuche, die R_f-Werte stärker zu differenzieren durch Arbeiten mit verdünntem Ammoniak, verdünnter Kalilauge, in Ammoniakatmosphäre, auf mit Komplexbildnern vorbehandeltem Papier und andere führten bisher zu keinem befriedigenden Ergebnis. Untersuchungen mit besser geeigneten Lösungsmitteln sind noch im Gange.

Für den eindeutigen Nachweis des Eugenols, Anisaldehyds und Zimtaldehyds in den Aromastoffen des Weines stellt diese Tatsache aber keine Behinderung dar, da es durch die Farbreaktionen möglich ist, auch bei Gegenwart aller 3 Stoffe gleichzeitig, einwandfreie Unterscheidungen zu treffen (Tab. 1).

Tabelle 1. *Identifizierungsreaktionen für Eugenol, Anisaldehyd und Zimtaldehyd.*

	ammoniak. Silbernitratlösung		salzsaure Hydrazinsulfatlösung		essigsaure, alkoh. Benzidinlösung	
	Tageslicht	UV-Licht	Tageslicht	UV-Licht	Tageslicht	UV-Licht
Eugenol	blaugrau bis tief blauschwarz	tiefviolett	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion	keine Reaktion
Anisaldehyd	keine Reaktion, nur bei sehr hoher Konzentr. (30 μg) sehr schwach silbergrau	keine Reaktion	hellgrün	sehr stark hellgrün leuchtend	gelb	gelb
Zimtaldehyd	keine Reaktion	keine Reaktion	citronengelb	stark citronengelb leuchtend	rotbraun	dunkelrotbraun

(Durch genügend langes Einstellen des zu entwickelnden Papiers in eine Wasserdampfatmosphäre gelingt es überdies, den Zimtaldehyd zu zerstören. Vor der papierchromatographischen Entwicklung ist das Papier wieder lufttrocken zu machen.)

Die Anreicherung von Eugenol und Anisaldehyd aus Wein.

Zur Bereitung der Analysenlösung schien eine Isolierung der in Frage kommenden Stoffe, Eugenol, Anisaldehyd und Zimtaldehyd auf dem Wege der Ätherextraktion wegen ihrer guten Löslichkeit in Äther am geeignetsten. Es zeigte sich aber, daß bei dem hierzu nötigen vorherigen Abtreiben des Alkohols Eugenol und besonders stark Anisaldehyd zum Teil mit übergehen, während Zimtaldehyd, wie schon früher erkannt worden war[6], zu einem beträchtlichen Teil zerstört wird. Lediglich Vanillin bleibt quantitativ im Rückstand.

Durch Ausschütteln mit Pentan gelingt es aber, dem angesäuerten Wein Eugenol, Anisaldehyd und Zimtaldehyd zu entziehen. Der vorhandene Alkohol stört nicht. Seine Gegenwart ist vielmehr durch seine emulsionszerstörende Wirkung höchst vorteilhaft und er wird darum gegebenenfalls durch Zusatz auf 20 Vol.% gebracht. Einen nicht unbedingt nötigen Nebeneffekt bedeutet es, daß es schon hierbei zu einer Trennung von Vanillin kommt, welches unter diesen Verhältnissen nicht extrahierbar ist und im Rückstand verbleibt. 2 × 50 ml angesäuerter Dessertwein, mit 50 ml Pentan extrahiert, erlauben nach Verdunsten

des Pentans, Aufnehmen des Rückstandes in 1 ml absolutem Alkohol und Auftragen von 20 μl auf das Papier bereits 1—2 mg je Liter und weniger Eugenol, Anisaldehyd und Zimtaldehyd in Weinen nachzuweisen. Die Empfindlichkeit läßt sich durch Extraktion von mehr Dessertwein oder Auftragen von mehr Extraktionslösung noch erheblich steigern, so daß auch noch 0,2 mg des gesuchten Stoffes je Liter Wein nachweisbar sind.

Die degustative Erkennbarkeitsgrenze demgegenüber konnte bei einem gut weinigen aber sonst neutralen Dessertwein, dem die Aromaten zugesetzt waren, für Eugenol und Anisaldehyd zu etwa 5 mg/l festgestellt werden.

Arbeitsvorschrift.

Geräte: 2 Liter-Weckglas Nr. 13 A in der vorne beschriebenen Ausstattung. Zerstäuber, Mikropipette.

Papier: Schleicher & Schüll Nr. 2043 b., Format: 20 × 14,5 cm, Markierung wie vorne beschrieben.

Lösungen: Pentan (Merck); Benzin, Kp 110—140° C (Shell), (wassergesättigt); Benzin, Kp 120 –180° C (Merck), (wassergesättigt); absoluter Alkohol; 25%ige Phosphorsäure; ammoniakalische Silbernitratlösung aus 9 Teilen 5%iger Silbernitratlösung und 1 Teil 25%iger Ammoniaklösung; Hydrazinreagens: 9 Teile gesättigte wäßrige Hydrazinsulfatlösung und 1 Teil 25%ige Salzsäure; Benzidinreagens: 0,5 g Benzidin, 20 ml Eisessig (bis gelöst), 80 ml 96%iger Alkohol.

Vergleichslösungen: 0,5%ige Lösungen von Eugenol (Merck), Anisaldehyd (Merck), Zimtaldehyd (Merck) in 96%igem Alkohol.

1. Die Vorbereitung der Analysenlösung:

100 ml oder mehr Wein oder Dessertwein werden, nachdem der Alkoholgehalt, falls nötig, auf etwa 20 Vol.% gebracht wurde, in Anteilen von je 50 ml nach jeweiligem Ansäuern mit 5 ml 25%iger Phosphorsäure in einem Scheidetrichter mit 50 ml Pentan extrahiert. Hierbei wird nach 15 min langem kräftigem Schütteln zum Absetzen zur Seite gestellt, sodann der Wein abgelassen, wobei eine Emulsionsschicht im Scheidetrichter bleibt. Hierauf werden erneut 50 ml angesäuerter Wein dem im Scheidetrichter verbliebenen Pentan zugeführt. Nach beendigter Extraktion wird das Pentan mit der sich meist bildenden Emulsionsschicht in ein Zentrifugenglas übergeführt und nach Verschließen mit einem Gummistopfen zur Trennung der Emulsion zentrifugiert. Das abgetrennte überstehende klare Pentan wird am besten mit einer kleinen Saugvorrichtung in einen Scheidetrichter abgesaugt, mit wenig (etwa 5 ml) Wasser ganz kurz gewaschen und unter restloser Abtrennung von Wasser zum Eindunsten bei etwa 30° C in ein 50 ml Becherglaschen übergeführt. Der letzte Milliliter Pentan wird zur Schonung des Zimtaldehyds in der Handwärme vertrieben. Den Rückstand nimmt man mit 1 ml absolutem Alkohol auf und sorgt durch Drehen und Wenden für ein gutes Inlösunggehen; meist verbleibt ein weißer, schuppiger, wachsartiger Rückstand.

2. Die papierchromatographische Trennung und Sichtbarmachung:

Nach der Intensität des Geruches wird man die nun mit einer Mikropipette auf die glatte Seite des Chromatographierpapiers aufzutragende Menge des Auszuges bemessen können (1—10 Tr.). Bei starkem Geruch nach einem der gesuchten Stoffe genügen bereits 2 μl. Ansonsten können nach jeweiligem Trocknen auf die, wie beschrieben, markierten Stellen in Portionen von je 2 μl bis zu 30 μl aufgetragen werden, so daß der Gehalt an Eugenol und Anisaldehyd etwa je 5—10 μg beträgt.

Gleichzeitig wird als Test in den bezeichneten Abständen 1 Tr. (2 μl = 10 μg) der Vergleichslösung allein und zusammen mit der Analysenlösung (Mischprobe) aufgetragen. Nach dem Trocknen formt man das Papier mit Hilfe einer Heftzange und 4 Klammern zu einem Zylinder, wobei die Papierränder sich nicht berühren dürfen, und stellt ihn in das vorbehandelte Chromatographiergefäß.

Hierzu wird das 2 Liter-Weckglas über die Öffnung eines siedenden Wasserbades gestülpt und solange ausgedämpft, bis die Wände des Glases heiß sind. Um den Wasserdampf nicht entweichen zu lassen, wird sodann ohne das Gefäß umzukehren schnell mit dem Deckel verschlossen und sodann während $1\frac{1}{2}$ Std bei 20° C Zimmertemperatur abkühlen gelassen. Hierauf wird eine leere PETRI-Schale sowie ein Gläschen mit etwa 10 ml Lösungsmittel und einem Papierstreifen eingesetzt und weitere 30 min gut verschlossen stehen gelassen. Nun stellt man den Papierzylinder in die Schale, ohne daß dieser die Wände berührt und läßt weitere 30 min stehen. Sodann läßt man durch das Rohr etwa 15—20 ml des wassergesättigten Lösungsmittels zufließen. Wenn das nunmehr aufsteigende Lösungsmittel nach etwa 60—80 min sich auf etwa 2 cm dem oberen Papierrand genähert hat, nimmt man das Chromatogramm heraus und unterstützt die Trocknung durch Hin- und Herschwenken. Nach dem Lösen der Klammern wird das Papier beiderseitig mit dem entsprechenden Reagens besprüht. Zur Haltbarmachung der mit dem Silbernitratreagens besprühten Chromatogramme werden diese nach 20 min für kurze Zeit (3 min) in einem angesäuerten, nicht zu starken Natriumthiosulfat-Kaliummetabisulfitfixierbad behandelt und nach etwa 5 min langem Wässern getrocknet.

In mehreren auf diese Weise untersuchten Dessertweinen italienischer, französischer, spanischer und griechischer Herkunft war weder Eugenol noch Anisaldehyd nachweisbar. Auch Zimtaldehyd konnte nicht gefunden werden. Eugenol und Anisaldehyd sind bisher auch noch in keinem Wein oder Dessertwein als natürliche Bestandteile beschrieben worden. Bei einem Nachweis dieser Stoffe wird es sich also stets um einen Zusatz handeln.

Zusammenfassung.

1. Zur Sichtbarmachung des Eugenols auf Papier gelang es, in ammoniakalischer Silbernitratlösung ein geeignetes und sehr empfindliches Reagens zu finden.

Der Anisaldehyd gibt auf dem Papier mit Hydrazin sofort ein hellgrünes, intensiv fluorescierendes Hydrazon, mit Benzidin eine gelbe Färbung.

2. Die papierchromatographische Trennung des Eugenols und Anisaldehyds von Vanillin und den Aromastoffen des Weines gelingt mit Benzin als Entwicklungslösung. 1—2 mg Eugenol und Anisaldehyd im Liter Wein lassen sich mühelos nachweisen; durch geeignete Versuchsanstellung können aber auch noch 0,2 mg je Liter nachgewiesen werden.

Bereits 1—2 mg Eugenol oder Anisaldehyd im Liter Dessertwein können nicht mehr geruchlich oder geschmacklich eindeutig wahrgenommen werden (Grenze etwa 5 mg/l).

3. In einer Reihe untersuchter Dessertweine verschiedener Herkunft konnte kein arteigenes Eugenol oder natürlicher Anisaldehyd nachgewiesen werden.

Literatur.

[1] Bergner, K. G., u. H. Sperlich: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **47**, 134 (1951). — [2] Bergner, K. G., u. H. Sperlich: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch. **97**, 253 (1953). — [3] van Eck, P. N.: Pharmac. Weekblad **60**, 1204 (1923); durch Chem. Zbl. **1924**, I, 434. — [4] Göpfert, W.: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch. **49**, 86 (1953). — [5] Grohmann, H., u. F. H. Mühlberger: Dtsch. Lebensmittel-Rdsch., im Druck. — [6] Grohmann, H., u. F. H. Mühlberger: Z. Lebensmittel-Unters. u. -Forsch., im Druck. — [7] Guillaume, A., u. Schweitzer: Ann. Falsificat. Fraudes **30**, 485 (1937); vgl. diese Z. **118**, 205 (1939). — [8] Hennig, K., u. F. Villforth: Vorratspflege u. Lebensmittelforsch. **5**, 193 (1942). — [9] Horrocks, R. H.: Nature (London) **164**, 444 (1949). — [10] Smith, N. K.: Chem. Trade J. **70**, 480; durch Chem. Zbl. **1922**, IV, 110.

F. H. Mühlberger, Speyer am Rhein,
Pfälzische landw. Versuchsstation und chem. Untersuchungsanstalt.

Aus dem Chemischen Forschungslaboratorium der Fa. Dr. Willmar Schwabe GmbH. Karlsruhe.

Über Tetraphenyl-diboroxyd.

III. Mitteilung*.

Ein neuer Nachweis von Cholin, Acetylcholin und anderen quartären Ammoniumverbindungen.

Von

Richard Neu.

(Eingegangen am 20. Mai 1954.)

Bei unseren Arbeiten über die analytische Kennzeichnung von Flavonolen und solchen Substanzen, die an Stelle des γ-Pyronringes einen Heteroring mit einem Stickstoffatom enthalten, konnte in einer neuen organischen Borverbindung, dem Tetraphenyl-diboroxyd ein brauchbares und wertvolles Reagens gefunden werden. Die bis jetzt mit Tetraphenyl-diboroxyd nachweisbaren organischen Verbindungen sind Polyoxy-γ-benzopyrone (Aglucone und ihre Glucoside), 8-Oxychinoline, 1,4-Dioxyanthrachinone, Hypericin und ähnliche. Bei der Untersuchung anderer Verbindungen auf ihr Verhalten zum Tetraphenyl-diboroxyd wurde die Beobachtung gemacht, daß niedermolekulare quartäre Ammoniumverbindungen, wie z. B. Cholin, Acetylcholin und N,N,N′,N′-3-Pentamethyl-N,N′-diäthyl-3-azopentylen-1,5-diammoniumdibromid (als Pendiomid im Handel, Fa. Ciba A.-G., Wehr Baden) in Gegenwart von Flavonolen, z. B. 3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon, unter Bildung eines lebhaft rotorangestichig gefärbten Niederschlages reagieren. Unter der UV-Lampe zeigen die Niederschläge eine charakteristische rotorange Fluorescenz, die deutlich von der gelben unterschieden werden kann, die

* II. Mitteilung: R. Neu [7].

mit dem Flavonol und dem Tetraphenyl-diboroxyd allein auftritt. Das Flavonol gibt mit der organischen Borverbindung bei Verwendung derselben Mengen und auf Zusatz von Wasser beim Stehen allmählich nur eine reingelbe Fällung, die sich von den mit Cholin und Acetylcholin auftretenden rotorange gefärbten Niederschlägen deutlich unterscheidet. Der mit Cholin und Acetylcholin auftretende Niederschlag ist gegen Säuren empfindlich und wird z. B. durch verdünnte Essigsäure zerlegt, während mit anderen Oniumverbindungen erhaltene Niederschläge (siehe später) nicht zerlegt werden.

Der gefundene Nachweis für die drei niedermolekularen quartären Ammoniumverbindungen legte nahe, auch andere Substanzen mit Oniumcharakter auf ihr Verhalten gegenüber Tetraphenyl-diboroxyd und Flavonolen zu untersuchen, und zwar vor allem deshalb, weil Farbreaktionen für quartäre Ammonium-, Sulfonium- und Phosphonium-Verbindungen sehr wenig bekannt geworden sind.

Nach E. G. Brown[1] können langkettige Alkylpyridiniumhalogenide mit 1.2-Naphthochinonsulfonsäure-(4) und Zusatz von Alkali durch eine rotviolette Färbung erkannt werden. Wie sich andere quartäre Ammoniumverbindungen verhalten, ist nicht bekannt. A. Heyndrickx[3] gibt für 10 μg Cholin einen Nachweis an, der darin besteht, daß mit Kaliumcyanoferrat(II) und Kobaltchlorid ein grüner Fleck auftritt. B. Wurzschmitt[11] hat in einer ausführlichen Weise gezeigt, welche Reagenzien zum Nachweis kationaktiver Verbindungen brauchbar sind.

Auch höhermolekulare quartäre Ammoniumverbindungen mit längerem Alkylrest, und zwar mit oberflächenaktiven Eigenschaften, wie sie z. B. in den verschiedenen bactericid wirkenden Präparaten im Handel sind, zeigen gegenüber Flavonolen und Tetraphenyl-diboroxyd ein ähnliches Verhalten. Hier tritt ein Farbwechsel nach rotorange auf, gegebenenfalls bildet sich nach einiger Zeit ein Niederschlag, während die Lösung das bekannte Dispergiervermögen zeigt und eine undurchsichtige Trübung bildet, die dann getrübt durch ein Filter läuft. Von den Ammoniumverbindungen wurden die in ihrer Struktur bekannten: das β-Phenoxyäthyldimethylammoniumbromid (im Handel als Bradosol, Fa. Ciba A.-G., Wehr Baden), das nach DRP 763310 aus Dimethylaminoessigsäure-dodecylamid und Benzylchlorid vom Schmp. 147—148° C hergestellte Dimethylaminoessigsäure-dodecylamid-chlorbenzylat und das in seiner Konstitution unbekannte Quartamon (Fa. Schülke & Mayr GmbH., Hamburg) verwendet. Mit cyclischen quartären Ammoniumverbindungen, wie z. B. 3,6-Diamino-10-methylacridiniumchlorid (Trypaflavin) werden ebenfalls rotorange Färbungen erhalten. In gleicher Weise verhalten sich langkettige Phosphoniumverbindungen, wie z. B. Triphenyl-dodecylphosphoniumbromid, und kurzkettige, wie z. B. Triphenyl-3,4-dichlorbenzyl-phosphoniumchlorid (Eulan NK und Eulan NKFW,

in handelsüblicher Form). Der von K. Hoffmann u. H. Schellenberg[6] synthetisierte basische Ester der Phenylcyclohexyl-oxyessigsäure mit Diäthylaminoäthanol wurde in Form seiner quartären Ammoniumverbindung als Brommethylat geprüft. (Die Substanz ist als Antrenyl im Handel und hat atropinähnliche Wirkung [Fa. Ciba A.-G., Wehr/Baden.]) Auch diese Verbindung ergibt den charakteristischen Niederschlag mit 3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon. Ferner verhält sich Vitamin B_1 und 2,3,5-Triphenyl-tetrazoliniumchlorid ähnlich.

Interessant und bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Reaktion, die Bildung des roten Niederschlages mit niedermolekularen quartären Ammoniumverbindungen, nicht eintritt, wenn an Stelle der Flavonole gewisse Flavonolheteroside verwendet werden. Diese Abweichung zeigt z. B. das in 3-Stellung des γ-Pyronringes substituierte Flavonol mit 2 Zuckerresten, wie etwa das Quercetin-3-rhamnoglucosid.

Durch diese Beobachtungen ist vielleicht eine weitere Möglichkeit gegeben, Flavonole von Flavonol-3-heterosiden mit 1 oder 2 Zuckerresten zu unterscheiden. Über eine andere Methode Aglucon und Heterosid nebeneinander zu erkennen, wurde vor kurzem berichtet[8].

Nach Erscheinen unserer Veröffentlichung haben L. Hörhammer u. R. Hänsel[4] mitgeteilt, daß das Auftreten der Bathochromie zwischen einem Flavonol und Zirkonoxychlorid-Citronensäure von einer bestimmten Konfiguration der Flavonolmolekel abhängig ist, und die Bathochromie nur dann eintritt, wenn die in 3-Stellung stehende Hydroxylgruppe des γ-Pyronringes nicht verestert, verätherт oder glucosidisch blockiert ist und es zur Ausbildung eines Fünfringes kommt. F. S. Grimaldi u. Ch. E. White[2] geben bei der Verwendung von Quercetin als Farbreagens bei der Bestimmung von Zirkon als wahrscheinliche Formel für die Komplexbildung zwischen Quercetin und Zirkon einen Fünfring an, unter Beteiligung der am Kohlenstoffatom-3 stehenden Oxy- und der in 4-Stellung befindlichen Ketogruppe, also dieselbe Konfiguration, die auch von L. Hörhammer u. R. Hänsel angegeben wird. Das Vorhandensein einer Oxygruppe in der 5-Stellung des Benzolringes verursacht nur eine sehr geringe Farbvertiefung, bzw. es findet beim Verschluß der 3-Oxygruppe durch einen Methylrest kein Farbwechsel statt. Auf Grund dieses Verhaltens war es möglich zu unterscheiden, ob eine am Kohlenstoffatom-3 stehende Oxygruppe frei oder verschlossen ist, also ob ein Flavonol oder ein Flavonol-3-Glucosid vorliegt. Die von L. Hörhammer u. R. Hänsel[5] außerdem durchgeführte Studie über die Spezifität des Tauböck-Testes[9] führte zu der Erkenntnis, daß die typische Fluorescenz der ätherischen Lösung des Rückstandes am Tageslicht nur von der 3-Oxyverbindung allein gegeben wird. Der Tauböck-Test, der auf die Borsäurereaktion von C. W. Wilson[10] zurückgeht, war

ursprünglich als spezifisch für 5-Oxy- und 5-Methoxyflavone und Flavon-3-ol sowie für o-Oxy- und Methoxychalkone angegeben worden.

L. Hörhammer u. R. Hänsel kommen demnach wie R. Neu u. P. Hagedorn zu denselben Ergebnissen, die sich nur durch den Weg unterscheiden, der durch die Verwendung verschiedene Komplexe bildender Metalle erschlossen wurde.

Außer Quercetin und Rutin wurde in vorliegender Arbeit ein weiteres Flavonol (Morin) und andere Flavonolheteroside (Quercitrin und Hyperin) auf ihr Verhalten gegenüber quartären Oniumverbindungen geprüft. Die Fällungen mit Morin, dem Tetraphenyl-diboroxyd und den nachzuweisenden Substanzen sind, zum Unterschied von Quercetin, gelb und nicht rotorange.

Zwischen den Flavonolen und ihren Heterosiden bestehen bei der Reaktion einige Unterschiede. Die mit den 3 Reaktionsteilnehmern auftretenden Fällungen bleiben aus, wenn nur das Flavonol bzw. sein Heterosid und das Tetraphenyl-diboroxyd zusammentreffen. Dabei entstehen die Farbvertiefungen, die bereits in der früheren Mitteilung[7] beschrieben worden sind.

Nachfolgend ist das Verhalten einiger Flavonole mit den verschiedenen Oniumverbindungen wiedergegeben.

Quercetin und Tetraphenyl-diboroxyd geben mit Cholin, Acetylcholin und Pendiomid eine stark rotorange Fällung, die langkettigen quartären Ammoniumverbindungen geben stark rotorange Trübungen, während Trypaflavin eine langsam auftretende rote Fällung ergibt. Die mit quartären Ammoniumverbindungen, z. B. β-Phenoxyäthyl-dimethylammoniumbromid und Dimethylaminoessigsäure-dodecylamid-chlorbenzylat auftretende Trübung läuft trübe durch ein Filter und zeigt das typische Verhalten von oberflächenaktiven Lösungen. Die niedermolekularen Phosphoniumverbindungen geben rotorange gefärbte Niederschläge. Antrenyl gibt ebenfalls einen rotorange Niederschlag und läßt sich dadurch als quartäre Ammoniumverbindung erkennen.

Quercitrin und Tetraphenyl-diboroxyd geben mit Cholin keinen Niederschlag, mit Acetylcholin und Pendiomid entsteht eine rotorange Ausfällung. Die langkettigen, höhermolekularen quartären Ammoniumverbindungen zeigen stark rotorange Trübungen, während Trypaflavin die Farbe der Lösung nach rotgelb verändert, die zunächst durchsichtig, dann trübe wird. Die niedermolekularen Phosphoniumverbindungen geben rotorange Fällungen.

Rutin und Tetraphenyl-diboroxyd bleiben mit Cholin, Acetylcholin und Pendiomid gelb und blank, mit den langkettigen quartären Ammoniumverbindungen bilden sich stark rotorange Trübungen, während Trypaflavin keine Veränderung zeigt. Die niedermolekularen

Phosphoniumverbindungen verändern die Farbe nach Rotorange, jedoch bleiben die Reaktionslösungen blank.

Hyperin und Tetraphenyl-diboroxyd geben mit Cholin eine gelbe blanke Lösung, Acetylcholin verhält sich zunächst ebenso, allmählich tritt eine schwache rotorange Fällung auf, mit Pendiomid entsteht sofort eine stark rotorange Ausfällung, die langkettigen quartären Ammoniumverbindungen verursachen stark rotorange Trübungen und Trypaflavin eine stark rotbraune Trübung. Die Pendiomidfällung läßt sich durch Filtration abtrennen, während die mit langkettigen quartären Ammoniumverbindungen auftretenden Trübungen wieder trübe durch ein Filter laufen. Nähere Angaben über andere quartäre Ammoniumverbindungen sind im Versuchsteil zu finden.

Die vorstehend beschriebenen Reaktionen sind vom Wassergehalt der Proben abhängig, wie am Triphenyl-3,4-dichlorbenzyl-phosphoniumchlorid, Triphenyl-dodecyl-phosphoniumchlorid und Antrenyl im Versuchsteil ausführlich angeführt ist.

In noch folgenden Arbeiten sollen weitere Reaktionen mit dem von uns gefundenen Tetraphenyl-diboroxyd und außerdem die Zusammensetzung der bathochromen Niederschläge beschrieben werden.

Die Möglichkeiten, das neue Reagens zu prüfen, war nur durch Einsatz vieler Präparate gegeben, die durch das Entgegenkommen der Herstellerfirmen zur Verfügung gestellt wurden. Verf. möchte daher an dieser Stelle den Firmen:

Ciba A.-G., Wehr/Baden, für Pendiomid, Antrenyl und Bradosol, Schülke & Mayr GmbH., Hamburg, für Quartamon, Dr. Karl Thomae, Biberach, für Triphenyl-dodecyl-phosphoniumchlorid, Farbwerke Hoechst A.-G., Frankfurt M.-Hoechst, für Trypaflavin, Farbenfabriken Bayer A.-G., Leverkusen, für Zephirol und die Eulane NK und NKFW, Heyl & Co., Hildesheim, für Natriumtetraphenyloborat (Kalignost), das für die Herstellung von Tetraphenyl-diboroxyd diente, verbindlich danken.

Besonderer Dank seitens des Verf. an dieser Stelle für die bewährte Mitarbeit gebührt Fräulein Elisabeth Buhl.

Beschreibung der Versuche.

Nachweis geringer Mengen von Cholin und Acetylcholin.

Reagenzien. 25 mg 3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon in 100 ml Methanol, 500 mg Tetraphenyl-diboroxyd in 100 ml Methanol, 1%ige wäßrige Trimethyl-oxyäthyl-ammoniumchloridlösung, 1%ige wäßrige Trimethyl-acetyläthyl-ammoniumchloridlösung.

Zum Nachweis geringer Mengen wird die Stammlösung so verdünnt, bzw. werden von der Cholinchloridlösung soviel ml abpipettiert, daß sie 1, 0.1, 0.01 und 0.001 mg Substanz entsprechen. Die Lösungsproben werden auf ein Uhrglas gebracht und mit je einem Tropfen Flavonol- und der Tetraphenyl-diboroxydlösung versetzt. Von der Acetylcholinlösung kann noch eine geringere Konzentration eingesetzt werden (siehe unten). Gleichzeitig werden Blindversuche angesetzt, die an Stelle der ml Cholinlösung die entsprechende Menge Wasser enthalten, um ein besseres Erkennen zu ermöglichen.

Im Tageslicht, auf weißer Unterlage, erscheinen die Proben mit Cholin bzw. Acetylcholin rotbraun, die Blindversuche gelb. Cholin kann mit einiger Übung bis zu 0,001 mg und Acetylcholin bis zu 0,0001 mg erkannt werden. Im UV-Licht zeigen

die Hauptversuche mit Cholinchlorid bzw. Acetylcholin je nach der Konzentration eine mehr oder weniger starke rotorange Fluorescenz, während die Blindversuche gelb bis gelbbräunlich gefärbt erscheinen. Zweckmäßig ist es, beim Nachweis der geringen Mengen eine Verdünnungsreihe anzusetzen, um den Farbumschlag besser zu erkennen.

Cholinchlorid gibt in einer Menge von 1 mg mit 1 Tropfen der organischen Borverbindung nur eine weiße Ausfällung, die unter der UV-Lampe keine Fluorescenz zeigt.

Nachweis größerer Mengen von Cholin und anderen quartären Ammoniumverbindungen.

Reagenzien. 0,1%ige Lösung von 3,5,7,3′,4′-Pentaoxyflavon in Methanol, 0,5%ige Lösung von Tetraphenyl-diboroxyd in Methanol (frisch zubereitet), 1,0%ige Lösung der zu untersuchenden Substanzen in Wasser.

Für den Nachweis werden 1 ml Flavon-, 1 ml Substanz- und 0,5 ml Tetraphenyl-diboroxydlösung verwendet.

Mit den bisher geprüften Flavonolen (Morin, Quercetin, Quercitrin, Hyperin und Rutin) ergibt sich folgendes Verhalten:

Morin.

Substanz	Farbreaktion	UV-Licht
—	gelbgrün, blank	grün
Cholin	starker gelber Ndsch. (2 ml Wasser)	gelb
Acetylcholin	„ „ „ (2 ml „)	„
Pendiomid	„ „ „ (2 ml „)	„
Quartamon	starke gelbe Trübung (ohne Wasser)	„
Bradosol	„ „ „ („ „)	„
Zephirol	starker gelber Ndsch. („ „)	„
DRP 763 310	starke gelbe Trübung („ „)	„
$(C_6H_5)_3C_{12}H_{25}PCl$	hellgelber Ndsch. („ „)	„
Trypaflavin	rotgelber Ndsch. —	„
Eulan NK	hellgelber Ndsch. (ohne Wasser)	grünlichgelb
Eulan NKFW	„ „ („ „)	„
Antrenyl	„ „ („ „)	grün
Vitamin B_1	„ „ (1 ml Wasser)	grüngelb
TTC	„ „ (ohne Wasser)	schwach gelb

Quercetin.

Substanz	Farbreaktion	UV-Licht
—	gelb, blank	
Cholin	starker rotorange Ndsch. (2 ml Wasser)	rot
Acetylcholin	„ „ „ (2 ml „)	„
Pendiomid	„ „ „ (2 ml „)	„
Quartamon	starke rotgefärbte Trübung (1 ml Wasser)	„
Bradosol	„ „ „ (ohne Wasser)	„
Zephirol	„ „ „ („ „)	„
DRP 763 310	„ „ „ („ „)	„
$(C_6H_5)_3C_{12}H_{25}PCl$	stark rotgefärbter Ndsch. („ „)	„
Trypaflavin	stark rot, langsame Fällung —	gelb
Eulan NK	stark rotorange Ndsch. (ohne Wasser)	rot
Eulan NKFW	„ „ „ („ „)	„
Antrenyl	rotorange Ndsch. („ „)	„
Vitamin B_1	„ „ (2 ml Wasser)	orange
TTC	roter Ndsch. (ohne Wasser)	—

Die mit Bradosol, Quartamon und Dimethylaminoessigsäure-dodecylamid-chlorbenzylat auftretende rotgefärbte Trübung läuft beim Filtrieren kolloidal durch ein Filter.

Gegen verdünnte Essigsäure sind die Niederschläge mit Zephirol, Bradosol, Quartamon, Dimethylaminoessigsäure-dodecylamid-chlorbenzylat, die beiden Eulane und Antrenyl beständig.

Quercitrin.

Substanz	Farbreaktion	UV-Licht
—	gelb, blank	—
Cholin	„ „ (bis 4 ml Wasser)	—
Acetylcholin	rotorange Ndsch. (4 ml Wasser)	rot
Pendiomid	starker orange Ndsch. (2 ml „)	„
Quartamon	starke rotorange Trübung (1 ml Wasser)	„
Bradosol	„ „ „ (ohne Wasser)	„
Zephirol	„ „ „ („ „)	„
DRP 763 310	„ „ „ („ „)	„
$(C_6H_5)_3C_{12}H_{25}PCl$	starker rotoranger Ndsch. („ „)	„
Trypaflavin	rotgelb, durchsichtig trübe —	gelb
Eulan NK	starker rotorange Ndsch. (1 ml Wasser)	rotorange
Eulan NKFW	„ „ „ (ohne Wasser)	„
Antrenyl	starker gelborange Ndsch. (1 ml Wasser)	„
Vitamin B_1	gelbe Trübg., später rotorange Ndsch. (4 ml W.)	gelb
TTC	gelborange, blank (ohne Wasser)	—
TTC	rotorange Ndsch. (1 ml Wasser)	blaugrau

Hyperin.

Substanz	Farbreaktion	UV-Licht
—	gelb, blank	—
Cholin	„ „ (bis 4 ml Wasser)	—
Acetylcholin	„ „ , allmähl. rotor. Ndsch. (b. 4 ml W.)	—
Pendiomid	starker rotorange Ndsch. (3 ml Wasser)	rot
Quartamon	starke rotorange Trübung (2 ml „)	..
Bradosol	„ „ „ (1 ml „)	..
DRP 763 310	„ „ „ (1 ml „)	„
Trypaflavin	starke rotbraune Trübung	gelb

Die Pendiomidfällung läßt sich durch Filtration abtrennen. Die mit Quartamon und mit Dimethylaminoessigsäure-dodecylamid-chlorbenzylat auftretende Trübung läuft kolloidal durch ein Filter.

Rutin.

Substanz	Farbreaktion	UV-Licht
—	gelb, blank	—
Cholin	„ „ (bis 4 ml Wasser)	—
Acetylchloin	„ „ („ 4 ml „)	—
Pendiomid	„ „ („ 4 ml „)	—
Quartamon	starke rotorange Trübung (2 ml Wasser)	rot
Bradosol	„ „ „ (1 ml „)	„
Zephirol	starker rotorange Ndsch. (ohne Wasser)	„
DRP 763 310	starke rotorange Trübung (1 ml Wasser)	..

Substanz	Farbreaktion		UV-Licht
$(C_6H_5)_3C_{12}H_{25}PCl$	rotorange Ndsch.	(1 ml Wasser)	rot
Trypaflavin	keine Veränderung	—	gelb
Eulan NK	starker rotorange Ndsch.	(2 ml Wasser)	rot
Eulan NKFW	„ „ „	(1 ml „)	„
Antrenyl	„ „ „	(2 ml „)	„
Vitamin B_1	gelb, blank	(bis 5 ml Wasser)	gelb
TTC	gelborange, blank	(ohne Wasser)	—
TTC	rotorange Ndsch.	(1 ml Wasser)	blaugrau

Die Abhängigkeit der Nachweise, z. B. von Triphenyl-3,4-dichlorbenzylphosphoniumchlorid, vom Zusatz von Wasser ist nachfolgend zusammengestellt:

Reagenzien: Tetraphenyl-diboroxyd: 500 mg in 100 ml Methanol, Flavonole, bzw. Flavonolheteroside: 100 mg in 100 ml Methanol, Triphenyl-3,4-dichlorbenzylphosphoniumchlorid: 1000 mg in 100 ml Wasser.

Durch Mischen von 0,5 ml Tetraphenyl-diboroxyd-, 1 ml Flavonol- und 1 ml 1%iger wäßriger Eulan-NKFW-Lösung entstehen folgende Veränderungen:

Flavonole		+ 1 ml Wasser
Morin:	hellgelber Ndsch.	—
Quercetin	rotorange Ndsch.	—
Quercitrin	„ „	—
Rutin:	gelb, kein Ndsch.	gelborange Ndsch.

Dieselben Mengen unter Verwendung von 1 ml 1%iger wäßriger Eulan-NK-Lösung:

Flavonole		+ 2 ml Wasser
Morin:	hellgelber Ndsch.	—
Quercetin:	rotorange Ndsch.	—
Quercitrin:	„ „	—
Rutin:	gelb, kein Ndsch.	gelborange Ndsch.

Aus vorstehenden Versuchen folgt, daß der Wassergehalt der Probe $^2/_3$ nicht übersteigen soll, eine Forderung, die ohne Schwierigkeiten zu erfüllen ist.

An zwei anderen Substanzen wurde der Einfluß des Wassers weiter geprüft. Verwendet wurden Triphenyl-dodecylphosphoniumbromid und Phenylcyclohexyl-oxyacetico-diäthylamino-äthyliumbromomethylat in 1%iger wäßriger Lösung. Die Konzentration vom Tetraphenyl-diboroxyd, Quercetin und Rutin waren dieselben wie vorstehend angegeben. Für den Antrenylnachweis betrug die Konzentration der Borverbindung 1% in Methanol.

Triphenyldodecyl-phosphoniumbromid		+ 1 ml Wasser	UV-Licht
Quercetin:	roter Ndsch.	—	rot
Rutin:	gelb, kein Ndsch.	gelborange Ndsch.	rot

Antrenyl		+ Wasser	UV-Licht
Morin:	gelbgrüner Ndsch..	—	grün
Quercetin:	rotorange Ndsch..	—	rot
Quercitrin:	orange, blank (1 ml) . . .	gelborange Ndsch.	rot
Rutin:	gelborange, blank (2 ml) . .	„ „	—

Literatur.

[1] Brown, E. G.: Analyst (London) **77**, 211 (1952); vgl. diese Z. **139**, 53 (1953). — [2] Grimaldi, F. S., and Ch. E. White: Analyt. Chemistry **25**, 1886 (1953). — [3] Heyndrickx, A.: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 315 (1953). — [4] Hörhammer, L., u. R. Hänsel: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286/58**, 425 (1953). — [5] Hörhammer, L., u. R. Hänsel: Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **286/58**, 447 (1953). — [6] Hoffmann, K., et H. Schellenberg: Helv. chim. Acta **30**, 292 (1947). — [7] Neu, R.: Diese Z. **142**, 335 (1954). — [8] Neu, R., u. P. Hagedorn: Diese Z. **139**, 96 (1953). — [9] Tauböck, K.: Naturwissenschaften **30**, 439 (1942). — [10] Wilson, C. W.: J. Amer. chem. Soc. **61**, 2303 (1939). — [11] Wurzschmitt, B.: Diese Z. **130**, 105 (1950).

Dr. Richard Neu, Karlsruhe-Durlach, Gritznerstraße 11.

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

Papierchromatographie. *Eine neue Technik für den Nachweis anorganischer Ionen* entwickelte S. N. Tewari[1]. An einem senkrecht stehenden Papierstreifen sind in gleichen Abständen im rechten Winkel Papierstreifen angebracht. Das in die Höhe steigende Lösungsmittel verteilt sich auch auf die horizontalen Papierstreifen, wobei sich das Gemisch der Ionen in die einzelnen Komponenten trennt. Wenn das Lösungsmittel durch alle Papiere hindurchgewandert ist, wird getrocknet und mit einem geeigneten Reagens besprüht. Im ersten horizontalen Papier findet man noch alle Ionen, im nächsten bereits weniger und im letzten nur noch 1 Ion. Der Vorteil dieser Anordnung in mehreren horizontalen Streifen besteht darin, daß sich die Zonen gegenseitig nicht überschneiden, auch kann mit wenig Lösungsmittel und bei verschiedener Temp. gearbeitet werden. Bei einigen Mischungen (*Cu-Ni-Co*; *Pb-Ag-Hg*; *Cu-Pb-Bi-Hg*; *As-Sb-Sn*) werden die R_f-Werte mitgeteilt, die in guter Übereinstimmung mit Werten sind, die nach bekannten Methoden erhalten wurden[2]. G. Denk.

Zur Verlängerung des Wanderweges bei der Rundfilterchromatographierung hat V. K. Mohan Rao[3] das übliche Verfahren dahingehend modifiziert, daß die Probe nicht mehr zentral, sondern 2 cm vom Rand des Rundfilters von 18 cm Durchmesser aufgebracht und der Entwickler 0,5 cm vom Rand zugeführt wird. In 5–6 Std erhält man dann z. B. an einem *Gemisch von Cystin, Glycin und Glutaminsäuren* (R_f 0,04, 0,15 bzw. 0,20) mit n-Butanol-Ameisensäure-Wasser (12:1:7) als Entwickler deutlich getrennte Zonen, die sich kreisförmig um den Ort der Entwicklerzugabe ausbilden. Die Trennung nach diesem Verfahren ist der üblichen Rundfilterchromatographie deutlich überlegen. So werden beispielsweise *Lactose* und *Maltose* mit n-Butanol-Eisessig-Wasser (4:1:5) deutlich getrennt, obwohl ihre R_f-Werte bei 0,24 und 0,27 liegen, ebenso *Lysin* und *Histidin* mit den R_f-Werten 0,31 und

[1] Kolloid-Z. **133**, 132 (1953). Chem. Examiners Res. Lab., Agra (Indien).

[2] Vgl. S. N. Tewari, diese Z. **141**, 401 (1954).

[3] Experientia (Basel) **9**, 151—152 (1953). Central Drug Res. Inst., Lucknow (Indien).

0,38. Die Abänderung des Verfahrens wirkt sich im übrigen auf die R_f-Werte nicht aus, wie an *24 Aminosäuren* und *13 Zuckern* festgestellt wurde: R_f variierte um höchstens 0,02 gegenüber den in gewohnter Weise bestimmten Werten.

K. Cruse.

E. Wada und Y. Kobashi[1] beschreiben Verfahren zur *Bestimmung der organischen Säuren in Tabakblättern* und zu ihrer Abtrennung durch *Papierchromatographie*. Oxalsäure wurde entweder gravimetrisch nach R. Kissling[2] oder mikromaßanalytisch nach G. Halliwell[3] bestimmt. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Äpfelsäure kann nach E. Leininger und S. Katz[4], Citronensäure entweder gravimetrisch nach B. G. Hartmann und F. Hillig[5], oder colorimetrisch nach S. Naterson, J. K. Lugovoy und J. B. Pincus[6] erfaßt werden, wobei ebenfalls brauchbare Werte erhalten werden. — Zur papierchromatographischen Analyse wurden 4 verschiedene Lösungsmittel verwendet: A bestand aus wassergesättigtem Isobutanol und Ameisensäure, B aus Phenol, Wasser und Ameisensäure, C aus wassergesättigtem Isobutanol, Chloroform und Ameisensäure und D aus Isopropylalkohol, Isobutanol, Benzylalkohol, Wasser und Ameisensäure. Citronensäure, Milchsäure, Äpfelsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Kaffeesäure, Chlorogensäure und eine unbekannte Säure wurden in fermentierten und nicht fermentierten Blättern gefunden, Fumarsäure nur in geringer Menge in den fermentierten Blättern. Für alle 4 Lösungsmittel werden für diese Säuren die R_f-Werte mitgeteilt.

G. Denk.

Lobelin, Lobelanin und Lobelanidin weisen K. Fučík und R. Tichý[7] papierchromatographisch nach. *Adsorptionschromatographie*: Es wird Whatman Nr. 1-Papier benutzt, das nach I. E. Bush[8] mit durch Ca-Ionen aktiviertem Aluminiumhydroxyd präpariert war. Mobile Phase ist Benzol mit 5% Methanol. Nach einer Lauflänge von 15,5 cm nimmt man das Chromatogramm aus der Kammer, verjagt das Lösungsmittel und besprüht mit einer 1%igen Lösung von *Bis-(3-chlor-2,4-diketochromanyl-3)-essigsäureäthylester*[9] in trocknem Benzol. Lobelin und Lobelanin bilden orangegelbe, Lobelanidin hellgelbe Tüpfel, mit 3(α-Carbalkoxy-β-chlor-β-salicoyl)-3-chlor-2,4-diketochromat werden die Flecken karminrot. — *Verteilungschromatographie*: Ein Whatman Nr. 1-Papier wird bis zur Entfernung von 2 cm von der Startfläche durch eine 1:1-Lösung von Formamid in Äthanol gezogen und zwischen zwei Filterpapieren abgetrocknet. Auf die mit Formamid nicht imprägnierte Fläche trägt man 25 μg Lobelin, 25 μg Lobelanin, beide in Aceton gelöst, und 25 μg Lobelanidin in Methanol auf. Falls die Alkaloide als Hydrochloride vorliegen, setzt man die Tüpfel Ammoniakdämpfen aus, um die Basen freizusetzen. Nach dem Verdunsten der Lösungsmittel bzw. des Ammoniaks wird die Startfläche und die noch nicht imprägnierte Restfläche mit der Formamidlösung besprüht. Den so vorbereiteten Streifen beläßt man 1 Std an der Luft, um den Alkohol zu

---

[1] J. Agric. chem. Soc. Japan **27**, 561—564 (1953) [Japanisch] (nach engl. Zus.-fass. ref.). Japan Monoply Corporation.

[2] Handb. Tabakkunde, S. 91, Berlin 1936.

[3] Analyt. Chemistry **22**, 1184 (1950).

[4] Analyt. Chemistry **21**, 1375 (1949); vgl. diese Z. **131**, 385 (1950).

[5] J. Assoc. off. agric. Chemists **170**, 264 (1927).

[6] J. biol. Chemistry **170**, 597 (1947).

[7] Chem. Listy **47**, 1527—1529 (1953) [Tschechisch]. Forsch.-Inst. f. Pharm. u. Biochem., Prag.

[8] Nature (London) **166**, 445 (1950).

[9] Fučík, K., St. Kořístek, F. Jančík and B. Kakáč: Chem. Listy **46**, 148 (1952). — Fučík, K., and St. Kořístek: Chem. Listy **46**, 190 (1952).

verdunsten und chromatographiert bei 15° C mit einem 1:1-Gemisch von Benzol und Chloroform. Nach 3 Std und einer Lauflänge von 36 cm wird das Chromatogramm bei 100° C getrocknet. Man besprüht hierauf mit DRAGENDORFFS Reagens. Dieses stellt man her durch Auflösen von 850 mg Wismutnitrat in 40 ml Wasser und 10 ml Essigsäure (A). Ferner löst man 8 g Kaliumjodid in 20 ml Wasser (B). A und B vermischt man, versetzt 2,5 ml davon mit 5 ml Essigsäure und verdünnt mit Wasser auf 50 ml. Durch das Besprühen treten die Alkaloidflecken orangebraun hervor. Nachstehende Tabelle gibt die R_f-Werte und die Empfindlichkeiten.

	Adsorptions-Chromatographie	Verteilungs-Chromatographie	Empfindlichkeit in µg bei Entwicklung mit	
	R_f	R_f	Ester	DRAGENDORFFS Reagens
Lobelin	0,78	0,43	25	10
Lobelanin	0,83	0,77	100	25
Lobelanidin	0,28	0,22	100	5

H. FREYTAG.

Die papierchromatographische Identifizierung von Aminosäuren in Peptiden, entsprechend ihrer Reihenfolge, ist von P. EDMAN[1] beschrieben worden. Da durch die hierbei notwendige Hydrolyse ein Teil der Aminosäuren zerstört wird, wird von J. SJÖQUIST[2] ein Verfahren beschrieben, welches die direkte Chromatographie der Phenylthiohydantoine der Aminosäuren bei absteigender Technik benutzt. Das Filterpapier wird mit Stärke imprägniert, die vorher durch Extraktion mit Äthanol und 8-Oxychinolin und mit reinem Äthanol von Metallspuren befreit war. Man kann folgende Lösungsmittel verwenden: a) 70 ml Heptan — 30 ml Pyridin; b) 40 ml Heptan, 20 ml n-Butanol und 40 ml 90%ige Ameisensäure; c) 40 ml Heptan, 40 ml n-Butanol und 20 ml 90%ige Ameisensäure. Die Lösungsmittel müssen peinlichst gereinigt und getrocknet sein. Man erhält folgende R_f-Werte:

Thiohydantoine von	R_f-Werte der Lösungen			Thiohydantoine von	R_f-Werte der Lösungen		
	a	b	c		a	b	c
Arginin	0	0	0,46	Glycin	0,26	0,20	0,69
Asparaginsäure .	0,05	0,05	0,71	Alanin	0,37	0,40	0,80
Histidin	0,05	0	0,41	Phenylalanin .	0,40	0,63	0,87
Asparagin . . .	0,06	0,02	0,57	Methionin . .	0,40	0,54	0,85
Glutamin . . .	0,06	0,02	0,61	Threonin . . .	0,47	0,63	0,87
Glutaminsäure .	0,10	0,06	0,75	Prolin	0,48	0,58	0,87
Lysin	0,16	0,04	0,86	Valin.	0,51	0,67	0,88
Thyrosin . . .	0,19	0,15	0,81	Isoleucin . . .	0,59	0,74	0,90
Tryptophan . .	0,24	0,41	0,83	Leucin	0,61	0,75	0,91
Oxyprolin . . .	0,24	0,14	0,73				

Die Flecken der Thiohydantoine werden nach dem Trocknen der Papiere bei 90 bis 100° C durch Besprühen mit einer 0,01 m Jodlösung in 0,5 m KJ gemischt mit 0,5 m NaN_3 lokalisiert. Sie erscheinen als blasse Stelle auf einem tiefblauen Untergrund. Es können noch 0,5 µg nachgewiesen werden. K. HINSBERG.

[1] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **4**, 283 (1950).

[2] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 447—448 (1953).

Papierelektrophorese. *Eine neue Methode zum mikrochemischen Nachweis von Triterpenoiden* wird von Y. Hashimoto[1] vorgeschlagen. Werden Triterpenoide nach der modifizierten[2] Methode von Sobel in Triterpenylhydrogensulfate verwandelt und werden diese in gesättigter Chloroformlösung auf Papierstreifen 1 × 40 cm (Toyo-Filterpapier Nr. 50) aufgebracht, die mit der oberen Schicht der äquilibrierten Mischung aus Butanol-Wasser-Eisessig (5:4:1) angefeuchtet sind, und dann bei konstanter Spannung der Elektrophorese unterworfen, so tritt deutliche Trennung ein, wie durch Anfärben (nach 5—10 min Trocknen bei 110° C) mit an Antimontrichlorid gesättigter Chloroformlösung durch purpurfarbene oder blaue Farbflecken erkennbar ist. — Bei 600 V, 0,03 mAmp cm wurden nach 5 Std Elektrophorese folgende Wanderwege in mm bestimmt: *β-Amyrin 51, Betulinsäure 43, Betulin 36, Hederagenin 29, Lupeol 24, Morolsäure 38, Oleanolsäure 35, Ursolsäure 33* und *Cholesterin 45*. Durch Ersatz des o. a. Gemischs durch Phenol-0,5%ige Boraxlösung im Verhältnis 9:1 und 3 Std Elektrophorese bei 600 V und 0,01 mAmp cm erhält man entsprechend folgende Wanderwege: 26, 11, 20, 5, 17, 23, 12, 26 und 15. Der Vergleich beider Versuche erlaubt eine exakte Identifizierung.

Auf die zweckmäßigste Methodik der Papierelektrophorese von Serumalbuminen und auf dabei besonders leicht auftretende Fehler weisen A. Knapp und H. Sieler[3] hin und beschreiben ein neues mit der Fa. Diehl, Leipzig, entwickeltes *Gerät*, bei dem als besonderer Vorteil herausgestellt wird, daß der Papierstreifen (maximal 4 Streifen 4 · 28 cm; für 3 Streifen soll die Elektrophorese mit 4—5 mAmp bei 170—220 V 13 Std dauern) nicht fest zwischen zwei Glasplatten, sondern genau horizontal in einer Wielandschen feuchten Kammer mit aufklappbarem Metallrahmen eingespannt wird. Insbesondere wird auf den der Wanderung von Eiweißteilchen entgegen wirkenden Einfluß der Elektroosmose hingewiesen, der zu sehr verschiedenen Formen der Aufteilung führen kann, bei dem Gerät aber dadurch ziemlich konstant gehalten wird, daß der Flüssigkeitsspiegel der Pufferlösung (0,1 m Veronalnatrium und 0,1 n Salzsäure, p_H 8,6) und die Auflagestellen des Papierstreifens nur 1,5 cm Höhenunterschied aufweisen, so daß die Verdunstung gering und die Zirkulation der Flüssigkeit im Papier maximal ist. — Es wird außerdem ein *Gerät zur direktphotometrischen Auswertung* der bei 100° C getrockneten und mit Amidoschwarz in Methanol-Eisessig gefärbten und dann transparent gemachten Streifen beschrieben und auf die Notwendigkeit des Vergleichs der Analysen mit Extinktionseichkurven besonders hingewiesen, da das Lambert-Beersche Gesetz bei hohen Extinktionen nicht gilt und die Verwendung eines von der Extinktion unabhängigen Korrektionsfaktors sich daher verbietet. Zum andern kann sich bei niedrigen Extinktionen die Abhängigkeit des Photostroms von der Lichtstärke nachteilig bemerkbar machen, ein Fehler, der oft nicht beachtet wird.

Die Genauigkeit der Papierelektrophorese ist zwar etwas geringer als bei der Methode nach Tiselius oder Antweiler[4], sie ist jedoch billiger und wesentlich leichter zu handhaben.

Polyglutamylpeptide werden von R. E. Strange und N. Harkness[5] wie folgt durch *Papierelektrophorese* nachgewiesen: 0,2 mg Peptid werden auf Papierstreifen 3 · 36 cm (Whatman Nr. 4) aufgetragen und im Gerät nach F. V. Flynn und

[1] Experientia (Basel) 9, 194—195 (1953). Pharmaz. Hochsch., Kobe (Japan).

[2] Y. Hashimoto: J. biol. Chemistry **1936**, 381.

[3] Z. inn. Med. 8, 741—749 (1953). Univ. Leipzig.

[4] Antweiler, R. J.: Die quantitative Elektrophorese in der Medizin. Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952.

[5] Nature (London) **171**, 77—78 (1953). Microbiol. Res. Deptm., Porton, Nr. Salisbury, Wilts. (England).

P. DE MAYO[1] in Veronal-Veronalnatriumpufferlösung vom p_H 8,6 oder in Essigsäure-Acetatpufferlösung vom p_H 4,5 mit 120 V 19 Std der Elektrophorese unterworfen. Nach dem Trocknen bei 100° C wird die Pufferlösung durch mehrmaliges Waschen mit 80%igem Alkohol entfernt und der Streifen mit 0,02 n Salzsäure in 90%igem Alkohol behandelt. Dann wird auch die Säure mit 90%igem Alkohol entfernt und nach dem Trocknen mit 0,00335 n Natronlauge, die 0,04% Bromkresolpurpur enthält, gefärbt. Peptide erscheinen als gelbe Flecken auf blauem Grund, die sich mehrere Tage halten und sich zur Dokumentierung gut photographieren lassen. Proteine rufen Störungen hervor. K. CRUSE.

Eine Methode zur Trennung von Adenosintriphosphat (ATP), Adenosindiphosphat (ADP), Adenosin-5-phosphat (AMP), Orthophosphat und Pyrophosphat durch Ionophorese wird von H. E. WADE und D. M. MORGAN[2] beschrieben. Die Verf. führen die Ionophorese an Streifen von Whatman-Papier Nr. 3 von 28 cm Breite aus, die rechts und links eine 25 cm breite Kupferdrahtelektrode enthalten. Die zu testende Substanz wird 1,3 cm vom Ende aufgetragen, und da Calcium- und Barium-Ionen nicht stören, werden die betreffenden Salze in n Salzsäure gelöst und jeweils 2,5 μl mit ungefähr 25 μg P 1,9 cm von der Kathode entfernt aufgetragen. Die Stromzufuhr erfolgt durch eine Mischung von 5%igem Oxoid Agar und 5% NaCl, die im geschmolzenen Zustand an die Elektroden gegossen und erstarren gelassen wird. Das Papier wird mit einer wäßrigen Lösung (p_H 3,2) von 4,6% redest. n-Buttersäure und 0,06% NaOH besprüht. Man legt ein Potential von 300—400 Volt an, um einen Strom von 0,025 mAmp für je 1 cm Papierbreite zu erhalten. Nach 2 Std Stromdurchgang in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre trocknet man im warmen Luftstrom. Die Phosphate werden durch Besprühen mit 0,1%iger $FeCl_3 \cdot 6H_2O$-Lösung in 80%igem Äthanol und nach dem Trocknen mit 1%iger Sulfosalicylsäurelösung in 80%igem Alkohol sichtbar gemacht. Die Flecken werden aus dem Papier ausgeschnitten und verascht. Nach dem Abkühlen digeriert man mit 0,75 ml 72%iger Perchlorsäure unter Erwärmen, fügt 1 ml 5 n Natronlauge und 1 Tr. Phenolphthaleinlösung zu und neutralisiert mit 20%iger $HClO_4$. Das entstandene Orthophosphat wird nach E. J. KING[3] colorimetrisch bestimmt. Zur Analyse von käuflichen ATP- oder ADP-Präparaten werden je 5 mg verwendet, die in 0,1 ml Wasser unter Ansäuern mit sehr wenig n Salzsäure gelöst werden. — Am schnellsten wandert Pyrophosphat, dann folgen Orthophosphat, ATP, ADP und AMP. Auf dem gleichen Bogen werden immer analysenreine Substanzen als Test mitlaufen gelassen. Die Analyse von käuflichen Salzen zeigt, daß der ATP-Gehalt zwischen 74 und 28% schwankt. Der Rest besteht sowohl aus organischen wie aus anorganischen Phosphaten. Es scheint aber nicht möglich zu sein, eine genaue Analyse in Gegenwart anderer Phosphorsäureester durchzuführen. Bei einer Besprechung der früheren Methoden kommen die Verf. zu dem Schluß, daß die Elektrophorese einen wesentlichen Fortschritt bedeutet. Auch die Apparatur von TISELIUS und die Papierchromatographie sind von anderer Seite vorgeschlagen worden. K. HINSBERG.

II. Chemische Analyse anorganischer Stoffe.

Qualitative und halbquantitative anorganische Mikroanalyse. Über die chemische Analyse im Mikrogrammaßstab berichten H. M. EL-BADRY und C. L. WILSON

[1] Lancet (London) **11**, 235 (1951).

[2] Biochemic. J. **56**, 41–43 (1954). Microbiol. Res. Dept. (Ministry of Supply), Porton, Wiltshire (England).

[3] Biochemic. J. **26**, 292 (1932).

in einer Reihe von Arbeiten. In der ersten Veröffentlichung[1] beschreiben sie Apparaturen und Geräte, die aus den von A. A. Benedetti-Pichler[2] benutzten entwickelt wurden und diesen gegenüber zahlreiche Verbesserungen aufweisen. Es handelt sich um die Mikromanipulationsvorrichtung, Mikrometerspritzen und Mikropipetten, die feuchte Kammer, Capillarkegel als Reaktionsgefäße, den Aluminiumheizblock und einige Zusatzgeräte. Die Beschreibung der Arbeitstechnik erstreckt sich vor allem auf das Abmessen von Lösungen und ihre Überführung in die Reaktionsgefäße sowie auf das Abschätzen des Volumens von Niederschlägen.

Die zweite Arbeit von H. M. El-Badry und C. L. Wilson[3] behandelt die *Trennung und Identifizierung von Pb, Hg^I, Ag und W* nach Durchführung einer Gruppentrennung ohne Verwendung von H_2S nach dem Schema von A. J. Mee[4], das von H. M. El-Badry, F. R. M. McDonnel und C. L. Wilson[5] bereits auf den Milligrammaßstab übertragen worden war. Nach jenem Schema teilt man die Kationen in 6 Gruppen, wobei Gruppe I mit Na und K aus dem Trennungsgang ausscheidet, weil diese beiden Ionen durch besondere Verfahren nacngewiesen werden. Der fortlaufende Trennungsgang beginnt mit Gruppe II, wo Pb, Hg^I, Ag und W durch Salzsäure ausgefällt werden. Im Mikrogrammaßstab neu auftauchende Schwierigkeiten machten einige Abänderungen der Arbeitsweise gegenüber der im Milligrammaßstab angewandten erforderlich. So war es unzweckmäßig, die Elemente der Gruppe II mit 10 n Salzsäure auszufällen, weil durch HCl-Dampfübertritt in die Pipette mit der Analysenlösung schon vorzeitig Niederschläge entstanden. Die HCl-Konzentration wurde deshalb auf 5 n erniedrigt. — Bei dem zur quantitativen Abscheidung der Wolframsäure nötigen Erhitzen der mit Salzsäure erzeugten Fällung für 5 min auf 100 °C wird durch Luftsauerstoff alles Hg^I zu Hg^{II} oxydiert und geht wieder in Lösung. Hg^I muß daher in einer gesonderten Probe nachgewiesen werden. — Bei der Extraktion des Bleichlorids mit heißem Wasser scheidet es sich infolge zu schneller Abkühlung zu früh wieder aus. Man extrahiert es statt dessen mit kalter Ammoniumacetatlösung, worin Silberchlorid und Wolframsäure unlöslich sind. — Statt Ag von W durch Extraktion mit Ammoniak bei einem im Mikrogrammaßstab schwierig einzustellenden p_H-Wert abzutrennen, empfiehlt es sich, AgCl und Wolframsäure mit Kaliumcyanidlösung aufzulösen und nebeneinander durch spezifische Reaktionen nachzuweisen. — *Ausführung.* 50 Millimikroliter Analysenlösung mit etwa 0,25 μg von jedem Ion versetzt man mit dem gleichen Volumen 5 n Salzsäure, erhitzt 5 min auf 100° C, kühlt und zentrifugiert. Den Niederschlag wäscht man mit Wasser und extrahiert das Blei mit mehreren kleinen Portionen von 10%iger Ammoniumacetatlösung. Den Extrakt versetzt man mit gesättigter Kaliumcyanidlösung und 0,05%iger Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff; ein Umschlag von grün nach rot zeigt Pb an. Man kann auch den Ammoniumacetatauszug mit gesättigter Kaliumchromatlösung versetzen und das Pb als Bleichromat identifizieren. Den Rückstand von der Ammoniumacetatbehandlung löst man in 5%iger Kaliumcyanidlösung. Silber erkennt man darin an der Violettfärbung mit p-Dimethylaminobenzalrhodanin (gesättigte Lösung in Aceton) und Salpetersäure (2 n); man führt die Reaktion am besten auf einem Baumwollfaden aus. Wolfram gibt sich durch die Reaktion mit Zinn(II)-chlorid (25%ig in 10 n Salzsäure) durch einen blauen Niederschlag zu erkennen.

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 141—159 (1952). Univ. Belfast (Nord-Irland).

[2] Introduction to the Microtechnique of Inorganic Analysis, John Wiley, Sons, Inc., New York 1942.

[3] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 218—224 (1953).

[4] A New System of Elementary Qualitative Analysis. London 1942.

[5] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **4**, 440 (1950); vgl. diese Z. **134**, 117 (1951/52).

Um Hg^I nachzuweisen, fällt man aus einem Teil der ursprünglichen Analysenlösung mit 5 n Salzsäure *ohne zu erwärmen* die Ionen der Gruppe II, zentrifugiert, wäscht mit Wasser und versetzt mit konzentriertem Ammoniak, worauf bei Gegenwart von Hg^I Schwarz- oder dunkle Graufärbung eintritt.

In einer dritten Veröffentlichung[1] behandeln H. M. El-Badry und C. L. Wilson die *halbquantitative Abschätzung der Ionen der II. Gruppe* durch Messung des von den unter genau festgelegten Bedingungen erzeugten Niederschlägen eingenommenen Volumens für den Fall, daß die von den Verf. ausgearbeitete genauere gravimetrische Bestimmung[2] mangels Mikrogrammwaage nicht möglich ist. — Für die volumetrische Methode ist Bleichlorid ungeeignet, weil seine verhältnismäßig großen Kristalle sich nicht reproduzierbar dicht zusammenlegen. Fällt man dagegen aus der Lösung des Bleichlorids in Ammoniumacetatlösung das Pb mit gesättigter Kaliumchromatlösung als Bleichromat, so ist dessen Volumen auf 7% reproduzierbar. — Das Volumen von Quecksilber(I)-chlorid läßt sich auf 12% reproduzieren; man darf aber wegen Oxydationsgefahr nach der Salzsäurefällung nicht erhitzen. — Silberchlorid setzt sich gleichmäßiger ab (13%), wenn man es ohne vorheriges Erhitzen zentrifugiert, als wenn man es durch Hitze grobflockig gemacht hat. — Dagegen ist es unzweckmäßig, das in der Kälte mit Salzsäure ausgefällte weiße Wolframoxyd zu messen, weil es nicht schwerlöslich genug ist. Man wandelt es deshalb nach der Ausfällung durch 5 min langes Erhitzen bis dicht unter 100° C in die gelbe unlösliche Wolframsäure um und zentrifugiert. Durch Umfällen aus konzentriertem Ammoniak kann man das Volumen der Wolframsäure noch etwas besser reproduzierbar machen (von 11 auf 9%).

Die vierte Arbeit[3] von H. M. El-Badry und C. L. Wilson schließt in Ergänzung der vorangehenden *die halbquantitative volumetrische Bestimmung von Vanadium als Bleivanadat* an. Man säuert die Analysenlösung mit 2 n Essigsäure an und fällt mit halbgesättigter Bleiacetatlösung das Bleivanadat als voluminösen orange Niederschlag aus, dessen Volumen auf 5% reproduzierbar ist. Es scheint, daß die Reproduzierbarkeit um so besser wird, je größer das Niederschlagsvolumen bezogen auf die Mengeneinheit des zu bestimmenden Ions ist. F. Neumann.

Die quantitative Trennung von Krypton und Xenon im Trennrohr gelingt bei Verwendung eines Hilfsgases, am besten SiF_4, wie E. Schumacher und K. Clusius[4] gefunden haben. Um aus den schweren Edelgasen die Verunreinigungen durch Luft und Argon abzutrennen, eignet sich als Hilfsgas am besten CO_2. Die Trennrohranlage besteht aus 3 Einheiten zu je 285 cm Länge und mit einem Radius von 0,34 cm. Die Temperaturdifferenz von der heißen zur kalten Wand beträgt 700° C. Es wurden die Gemische Luft Kr (Hilfsgas CO_2), Kr X (Hilfsgas SiF_4) und Luft/Kr/X (Hilfsgase CO_2, SiF_4) untersucht. Auch kleine Mengen an Gasgemisch lassen sich quantitativ trennen und die Edelgase in hoher Reinheit gewinnen.

Barbara Grüttner.

Für die gravimetrische Bestimmung des Lithiums als Trilithiumphosphat benutzen E. R. Caley und G. A. Simmons jr.[5] Cholinphosphat als Fällungsreagens an Stelle des weniger geeigneten Trinatriumphosphats. Die merkbare Löslichkeit des Lithiumphosphats in Wasser wird durch Zusatz von 2-Propanol herabgedrückt. Das Reagens wird hergestellt, indem man 100 ml 25%ige Cholinlösung mit 4,5 ml

[1] Michrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 225—229 (1953).

[2] El-Badry, H. M., and C. L. Wilson: Analyst (London) **77**, 596 (1952); vgl. diese Z. **140**, 64 (1953).

[3] Mikrochim. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **40**, 230—231 (1953).

[4] Helv. chim. Acta **36**, 961—968 (1953). Techn. Hochsch. Zürich.

[5] Analyt. Chemistry **25**, 1386—1389 (1953). State Univ., Columbus, Ohio (USA).

85%iger Phosphorsäure versetzt. Der Vorrat an Cholinlösung muß in Polyäthylenflaschen aufbewahrt werden, da aus Glas bei längerem Stehen Verunreinigungen herausgelöst werden, vor allem SiO_2. *Arbeitsvorschrift.* Die zu analysierende Lösung soll ein Volumen von 17 ml (a) haben, wenn weniger als 50 mg Li zugegen sind; 34 ml (b), wenn 50-150 mg Li vorhanden sind; 25 ml (c), wenn mehr als 150 mg Li vorhanden sind. Zu den Lösungen (a) oder (b) setzt man 8 ml bzw. 16 ml Reagens rasch hinzu, bei (c) gibt man 25 ml Reagens langsam und unter Rühren hinzu. Die bedeckten Gläser setzt man auf ein Dampfbad und gibt 1 Std nach dem ersten Erscheinen eines Niederschlags das gleiche Volumen an 2-Propanol unter Rühren hinzu. 2 Std nach diesem Zusatz filtriert man die noch heiße Lösung durch ein Porzellanfiltertiegel mittlerer Dichte und wäscht mit 40 ml einer gesättigten Lösung von Trilithiumphosphat in 50%igem 2-Propanol in kleinen Portionen aus. Wenn mehr als 10 mg Na in der zu analysierenden Lösung vorhanden sind, löst man den Niederschlag aus dem Tiegel mit 3mal 2 ml 4 n Salzsäure und wäscht 4—5mal mit wenig Wasser den Tiegel aus. Man dampft die vereinigten Flüssigkeiten auf 5 ml ein und neutralisiert mit 25%iger (2 m) Cholinlösung, bis Phenolphthalein deutlich rosa wird. Dann fällt man erneut wie beschrieben. Man glüht den Tiegel in einen Muffelofen bei einer Temperatur von 550—800° C. Auf diese Art können 2—250 mg Li bestimmt werden. Kalium in Mengen von 10—100 mg (bezogen auf 10—100 mg Li) und Sulfat stören nicht. BARBARA GRÜTTNER.

Die colorimetrische Kupferbestimmung mit 2,2′-Dichinolyl (Cuproin) hat R. J. GUEST[1] nach Angaben von J. HOSTE[2] für die metallurgische Analyse ausgearbeitet. Man extrahiert den Kupfer(I)-2,2′-Dichinolinkomplex bei p_H 5—6 mit n-Amylalkohol und colorimetriert bei 545 mμ. Kupfergehalte von 0,001—10% lassen ich in 15 min mit einer Genauigkeit von ± 1% bestimmen. — *Ausführung.* Die wie üblich mit Königswasser oder nach Aufschluß mit Natriumperoxyd hergestellte Lösung der Analysensubstanz wird in einem 100 ml-Becherglas mit 5 ml 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung und 5 ml 10%iger Weinsäurelösung versetzt. Mit Ammoniak bringt man auf p_H 5—6, fügt 10 ml 0,02%ige 2,2′-Dichinolyllösung in n-Amylalkohol zu und schüttelt 1—2 min in einem 60 ml-Scheidetrichter. Die abgetrennte organische Phase wird 1 min lang zentrifugiert und die klare Lösung gegen eine ebenso behandelte kupferfreie Vergleichslösung bei 545 mμ in 1 cm-Zellen colorimetriert. — Unlösliche Chloride müssen abfiltriert werden. Eisen und Titan stören bei Gegenwart von Weinsäure nicht, da sie in der wäßrigen Phase bleiben. K. BRODERSEN.

Eine Methode zur Bestimmung von Kupfer, Kupfer(I)-oxyd und Kupfer(II)-oxyd nebeneinander, die die Löslichkeit des Kupfer(I)-oxyds in heißer gesättigter Kaliumjodidlösung zur Trennung von Kupfer und Kupfer(II)-oxyd anwendet, haben S. M. MEHTA und N. R. BHARUCHA[3] vorgeschlagen. Man behandelt das zu untersuchende Substanzgemisch mit heiß gesättigter KJ-Lösung unter starkem Rühren etwa 5 min lang, filtriert, wäscht mit kohlensäurehaltigem Wasser und löst den aus Cu und CuO bestehenden Rückstand in 30 ml Eisen(III)-chloridlösung (siehe unten) unter Rühren und Erwärmen auf dem Wasserbad. Nach dem Abkühlen und Auffüllen auf ein bekanntes Volumen titriert man mit 0,1 n Kaliumdichromatlösung unter Verwendung von 15 ml 85%iger Phosphorsäure und 3 Tropfen Na-Diphenylaminsulfonatlösung als Indicator. Diese Titration ergibt die *Kupfer-*

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1484—1486 (1953). Deptm. Mines, Techn. Surv., Ottawa, Ont. (Canada).

[2] Anal. chim. Acta **4**, 23 (1950); vgl. diese Z. **134**, 201 (1951/52). — Vgl. auch J. G. BECKENRIDGE, R. W. J. LEWIS and L. A. QUICK: Can. J. Res. B **17**, 258 (1939).

[3] Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A, **37**, 29–32 (1953). Inst. Science, Bombay (Indien).

metallmenge. — Zur *Bestimmung des Kupfer(I)-oxyds* wird eine gewogene Menge des Gemisches mit der Eisen(III)-chloridlösung direkt behandelt. Die erhaltene klare Lösung wird mit Kaliumdichromat wie oben titriert. Die Differenz der beiden Titrationen ergibt den Gehalt an Kupfer(I)-oxyd. — Für die *Kupfer(II)-oxydbestimmung* löst man einen dritten Teil des Gemisches in möglichst wenig konzentrierter Salpetersäure, kocht ein paar Minuten mit Harnstoff zur Entfernung der Stickstoffoxyde, füllt nach dem Abkühlen auf 250 ml auf und bestimmt den Kupfergehalt der Lösung jodometrisch. Unter Berücksichtigung der schon erhaltenen Werte für Cu und Cu_2O errechnet sich der Wert für CuO. — *Eisen(III)-chloridlösung.* Man löst 150 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 300 ml Salzsäure (D 1,2) und füllt mit luftfreiem, mit CO_2 gesättigtem Wasser auf 800 ml auf. K. Brodersen.

Die Trennung von Kupfer und Magnesium voneinander in Form der Methyloxinate beschreibt L. Serrano-Berges[1, 2]. Die Trennung gelingt, da Kupfer nach früheren Untersuchungen[3] in saurem Gebiet, Magnesium dagegen erst in alkalischem Bereich ausfällt. Die Endbestimmung der getrennten Methyloxinate kann gravimetrisch, volumetrisch[1] oder colorimetrisch[2] erfolgen. *Gravimetrische Bestimmung*[1]. Die Mischung von Cu- und Mg-Salzen wird mit Wasser, 2 Tropfen Methylrotindicator und 8 ml Reagenslösung (5 g 2-Methyl-8-oxychinolin — 12 g Eisessig mit Wasser auf 100 ml verdünnt) versetzt und mit verdünnter (2%iger) Ammoniaklösung bis zum Farbumschlag neutralisiert. Man filtriert den abgeschiedenen gräulichen Cu-Niederschlag, wäscht mit warmem Wasser aus, trocknet bei 105—110° C und wägt. Der Umrechnungsfaktor auf Cu ist 0,16732. — Zur Mg-Bestimmung versetzt man das Filtrat mit 1 g Ammoniumchlorid, neutralisiert mit 6 n Ammoniaklösung gegen Kresolphthalein und gibt noch 10 ml 6 n NH_3-Lösung im Überschuß zu. Man hält 10 min bei 60—70° C, filtriert, wäscht mit warmen Wasser, trocknet bei 130—140° C und wägt. Faktor auf Mg = 0,07139. — Die *volumetrische Bestimmung*[1] findet vorwiegend bei Cu- und Mg-Gehalten unter 20 mg Anwendung. Man gibt die Reagenslösung unter Vermeidung eines Überschusses in 2 Teilen zu der zu untersuchenden Lösung. Die Titration erfolgt wie bei Oxinatbestimmungen mit Bromat in salzsaurer Lösung unter Zugabe von KBr; bei der Mg-Bestimmung wird zweckmäßig ein Bromatüberschuß zugegeben und der unverbrauchte Rest jodometrisch zurücktitriert. Bei der Cu-Bestimmung kann ein etwaiger Bromatüberschuß nur mit Arsenit, und zwar am besten potentiometrisch zurückgemessen werden. — *Colorimetrische Bestimmung*[2]. Man stellt 10 ml Cu-Mg-Lösung (etwa 0,1 g/l enthaltend) mit 5 ml Pufferlösung auf p_H 4—5 ein und schüttelt 4mal mit je 5 ml einer Lösung von 0,0318 g Methyloxin in 20 ml Chloroform. Die das gesamte Kupfer enthaltenden Extrakte werden mit $CHCl_3$ auf 50 ml aufgefüllt. Man photometriert mit Filter 415 (Leitz) und entnimmt den Cu-Gehalt der Eichkurve. Zur Mg-Bestimmung engt man die wäßrige Phase auf 10—20 ml ein, erwärmt auf 50° C, versetzt mit 0,4 g Ammoniumchlorid und 1 ml Reagenslösung (0,5 g Methyloxin in 25 ml 2 n Essigsäure), neutralisiert mit 6 n Ammoniaklösung gegen Kresolphthalein und fügt noch 10 ml 6 n NH_3-Lösung im Überschuß zu. Der Niederschlag wird filtriert, 4mal mit je 10 ml heißer 3 n Ammoniaklösung gewaschen und dann in 10 ml n Salzsäure gelöst. Von der auf 100 ml aufgefüllten Lösung entnimmt man 50 ml, versetzt mit 2 ml Sulfanilsäurelösung (0,75 g in 100 ml 30%iger Essigsäure) und 2 ml 0,3%iger Natriumnitritlösung, fügt nach 10 min 10 ml 2 n Natronlauge zu, füllt auf 1500 ml auf, stellt auf p_H 10 ein, mißt

[1] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **49**, 529—534 (1953). Univ. Zaragoza (Spanien).

[2] An. Real Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **49**, 535—538 (1953).

[3] Vgl. diese Z. **142**, 66 (1954).

mit Filter 520 und liest den Mg-Gehalt aus der Eichkurve ab. Bei p_H 10 ist die Färbung 12 Std haltbar. IRMGARD SCHWEITZER.

Beryllium. F. A. VINCI[1] gibt an Hand der Literatur (56 Literaturzitate) eine kritische Übersicht über die analytische Chemie des Berylliums. *Zum Nachweis des Berylliums* eignet sich besonders die Reaktion mit p-Nitrobenzolazoorcin[2], die ausgeführt wird, indem man den im Laufe des Analysenganges erhaltenen $Be(OH)_2$-Niederschlag (mit 1—10 mg Be) in 10 ml 2 n Natronlauge löst und 1 Tr. dieser Lösung in die Mitte eines Reagensfleckens auf Filterpapier bringt. In Gegenwart von Be wird der bräunlichgelbe Flecken rot. Man erhält die Reagenslösung durch 5 Std langes mechanisches Rühren von 0,03 g p-Nitrobenzolazoorcin mit 100 ml 0,1 n Natronlauge und darauf folgendes Filtrieren. — Nach kurzer Darlegung der *Trennungsmethoden* werden von den *gewichtsanalytischen Bestimmungsmethoden* die Methode der Fällung als $Be(OH)_2$ und Wägung als BeO und besonders die Fällung als Phosphat in Gegenwart von Komplexon III eingehend beschrieben[3]. — *Zur maßanalytischen Bestimmung* wird das Verfahren von J. H. MCCLURE und C. V. BANKS[4] empfohlen: Man fällt $Be(OH)_2$ mit Natronlauge bei p_H 8,5, fügt einen Überschuß von NaF zu und titriert die auf Grund der Umsetzung $Be(OH)_2 + 2\,NaF = BeF_2 + 2\,NaOH$ frei gewordene Lauge potentiometrisch mit n Schwefelsäure. Al, Zr, Hf, seltene Erden, U, Th stören. Die Ergebnisse entsprechen nicht ganz der Reaktionsgleichung, sie sind aber, wenn unter definierten Bedingungen gearbeitet wird, genau reproduzierbar. Wegen der verhältnismäßig langsamen Gleichgewichtseinstellung muß man langsam titrieren. Der Titer der Schwefelsäure wird mit $BeSO_4$-Lösung von bekanntem Gehalt eingestellt. — *Für die photometrische Be-Bestimmung* wird folgende Arbeitsvorschrift für eine Lösung gegeben, die 0,06—1,1 mg Be und nicht mehr als 5 mg Mg, 20 mg Ca, 10 mg Fe oder 35 mg Al enthalten soll: Man bringt die Lösung auf 35 ml, fügt 5 ml 13,9%ige Tetranatriumäthylendiamintetraacetatlösung zu, bringt auf p_H 5,5 und versetzt nach 5 min mit 10 ml Pufferlösung (17,8 g Natriumcitratdihydrat + 8,5 g Natriumborat-5-hydrat + 14,35 g NaOH in 100 ml Lösung). Nach weiteren 5 min fügt man genau 10 ml Reagenslösung zu (0,075 g p-Nitrobenzolazoorcinol werden durch 5 Std langes Rühren in 250 ml 0,1 n Natronlauge gelöst, die Lösung wird durch Asbest filtriert und in roter Flasche aufbewahrt). Man verdünnt auf 100 ml, läßt 10 min stehen und photometriert dann in 20 mm-Küvette bei 515 mμ gegen Blindlösung der Reagenzien. Der Be-Gehalt wird der Eichkurve entnommen. — *Der BeO-Gehalt in Berylliummetall* wird bestimmt, indem man die Probe im trockenen HCl-Gas im Quarzrohr auf 800° C erhitzt. Be, BeC und Be_3N_2 verflüchtigen sich als $BeCl_2$. BeO bleibt im Schiffchen zurück. Man bringt es in Lösung und bestimmt den Be-Gehalt photometrisch. — *Die Bestimmung von Berylliumcarbid in Berylliummetall* erfolgt durch Behandeln der Probe mit 60%iger Kalilauge, wobei der Carbidkohlenstoff in CH_4 übergeführt wird. Man leitet dieses über CuO bei 600—800° C und bestimmt das entstandene CO_2 wie üblich durch Absorption in Ascarit und Wägung (H_2O wird vorher in Anhydron absorbiert). — Die *Analysenmethoden für Berylliumerze und Berylliumlegierungen* sowie die *Bestimmungsmethoden für*

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1580—1585 (1953). The Brush Beryllium Co., Cleveland, Ohio (USA).

[2] KOMAROVSKY, A. S., u. N. S. POLUEKTOV: Mikrochem. **14**, 351 (1934); vgl. diese Z. **102**, 281 (1935). — FEIGL, F.: Qualit. Analysis by Spot Tests, 3. Aufl., New York u. Amsterdam: Elsevier Publishing Co. 1946.

[3] PŘIBIL, R., und J. KUCHARSKÝ: Collect. czechoslov. chem. Commun. **15**, 132 (1950); vgl. diese Z. **134**, 211 (1951/52).

[4] U.S.-Atomic Energy Commission AECU-812 (November 1950).

berylliumhaltigen Staub in der atmosphärischen Luft werden an Hand der Literatur kurz besprochen. H. KURTENACKER.

Für die indirekte Bestimmung des Magnesiums fällen T. AKIYAMA und M. FUJIWARA[1] zuerst Magnesiumammoniumphosphat, lösen dieses in Säure und fällen die entstandene Phosphorsäure als Oxinphosphormolybdat. Nach dem Filtrieren und Wiederauflösen wird das freie Oxin bromatometrisch bestimmt. Nach dieser Methode werden bessere Ergebnisse erhalten, als wenn das Magnesium als Oxinat gefällt, anschließend in einen gemessenen Überschuß an Säure aufgelöst und schließlich der Überschuß an Säure mit eingestellter Lauge zurücktitriert wird.

BARBARA GRÜTTNER.

Die colorimetrische Bestimmung des Calciums mit Ammoniumpurpurat[2] (Murexid) führt man nach M. B. WILLIAMS und J. H. MOSER[3] zweckmäßig bei p_H 11,3 aus, weil bei diesem p_H-Wert die größte Absorptionsdifferenz zwischen der Ca-freien und Ca-haltigen Ammoniumpurpuratlösung besteht. Das BEERsche Gesetz ist im Bereich 0—1,2 mg Ca/l erfüllt. Fremd-Ionen sind in den nachstehend angegebenen Höchstmengen (mg/l) zulässig, ohne zu stören: Na (300), K (500), Cs (500), Mg (5), Sr (1), Ba (5), Fe^{III} (1), Hg^{II} (1). In Gegenwart von Mg mißt man besser bei 505 mμ, statt wie sonst bei 506 mμ. NO_3^- und Cl^- sind ohne Einfluß, SO_4^{2-} beeinträchtigt aber die Bestimmung. Zn und Hf stören sehr. — *Ausführung.* Man versetzt die zu prüfende Lösung in einem 100 ml-Meßkolben mit der in einer besonderen Probe durch Titration (p_H-Meter) festgestellten Menge Alkalilauge, um den p_H-Wert nach dem Verdünnen auf 100 ml auf 11,3 zu bringen. Dann fügt man zur Lösung genau 10 ml Reagenslösung, füllt zur Marke auf und mißt bei 506 mμ gegen eine *gleichzeitig* angesetzte Ca-freie Lösung der Reagenzien. Der Ca-Gehalt wird einer mit $CaCl_2$-Lösungen aufgestellten Eichkurve entnommen. *Reagenslösung.* Man löst 40 mg käufliches Ammoniumpurpurat in 75 ml Wasser, filtriert und mischt das Filtrat mit 175 ml Äthanol. A. SCHLEICHER.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Strontiums als Oxalat säuert man nach T. MATSUMOTO[4] 25 ml heiße $Sr(NO_3)_2$-Lösung mit verdünnter Salzsäure an, fügt erst 5%ige Ammoniumoxalatlösung und dann solange unter Umrühren tropfenweise verdünntes Ammoniak hinzu, bis Phenolphthalein eben umschlägt. Schon von $p_H = 3$ an ist die Fällung praktisch quantitativ. Der kristalline Niederschlag wird 2 Std auf dem Wasserbad warm gehalten, dann über Nacht bei Zimmertemperatur stehen gelassen und schließlich durch einen Glasfiltertiegel (1 G 4) filtriert. Gewaschen wird zunächst mit 1%iger Ammoniumoxalatlösung und anschließend mit 50%igem Alkohol. Nach zweistündigem Trocknen bei 100—105° C liegt das Monohydrat $SrC_2O_4 \cdot H_2O$ vor. Die Bestimmung wird durch Alkalichloride und -nitrate, wenn sie in größerer Konzentration vorliegen (etwa 0,2 n), stark gestört, dagegen nicht von Ammoniumsalzen. Für die *maßanalytische Bestimmung* wird der Niederschlag auf dem Glasfiltertiegel unter Umrühren mit 6 n Schwefelsäure versetzt, vom gebildeten Strontiumsulfat abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wird auf 250 ml aufgefüllt; 25 ml werden dann mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung titriert. G. DENK.

[1] J. Pharmac. Soc. Japan **73**, 785—768 (1953) [Japanisch] (nach engl. Zus.fass. refer). College Pharm., Kyoto (Japan).

[2] SCHWARZENBACH, G., et H. GYSLING: Helv. chim. Acta **32**, 1314 (1949); OSTERTAG, H., et E. RINCK: C. R. Acad. Sci. (Paris) **231**, 1304 (1950); **232**, 629 (1951); Chim. analytique **34**, 108 (1952); vgl. diese Z. **135**, 370 (1952); **138**, 129 (1953).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1414—1417 (1953). Oregon State College, Corvallis, Ore. (USA).

[4] Bull. chem. Soc. Japan **25**, 242—244 (1952). Univ. Okayama (Japan).

Zinkbestimmung als Zinkquecksilberrhodanid. Für die *gravimetrische* Bestimmung schlagen F. Sierra und J. Hernández-Cañavate[1] folgenden Weg vor: Zu 50—150 ml der mindestens 0,01 n Zinksalzlösung, die neutral, salpeter- oder schwefelsauer sein kann, fügt man 10%ige wäßrige Glycerinlösung, und zwar 10 ml bei mehr als 0,05 g Zn bzw. 5 ml bei weniger als 0,05 g Zn. Man erhitzt bis nahe zum Sieden und gibt dann aus einer Bürette tropfenweise eine 10%ige Natriumquecksilberrhodanidlösung zu (rund 10 ml auf 0,1 g Zn). Man läßt 2 Std ruhen, wobei man in der letzten Stunde noch mit Eis kühlt. Der Niederschlag wird filtriert, zunächst mit einem Gemisch von je 1%iger Lösung von Natriumquecksilberrhodanid und Natriumrhodanid (20 ml auf 0,1 g Zn) und anschließend mit 15 ml 95%igen Alkohol gewaschen. Hierauf trocknet man bei 140° C und wägt als $Zn[Hg(SCN)_4]$. Der durchschnittliche Fehler bei Zn-Mengen von 0,5—0,2 g lag bei etwa 0,2%.

Die volumetrische Zinkbestimmung kann nach F. Sierra und J. Hernández-Cañavate[2] folgendermaßen ausgeführt werden: Man versetzt 100 ml der zu untersuchenden Lösung (0,3—0,05 g Zn enthaltend) mit 10 ml 10%iger Glycerinlösung (für Zn-Mengen unter 0,05 g nimmt man nur 5 ml Glycerinlösung). Danach wird auf 100° C erwärmt und die 10%ige Hg-rhodanidlösung aus einer Bürette langsam und genau abgemessen zugefügt. Nach 2stündiger Ruhe wird filtriert und in einem entsprechenden Teil des Filtrats eine Bestimmung des überschüssigen Hg-rhodanids mit Hg-nitrat und o-Dianisidin und einigen Tropfen 4%iger Eisenalaunlösung als Indicatoren volumetrisch durchgeführt. Neben diesem Versuch läuft eine Titration der gesamten verwandten Hg-rhodanidmenge, so daß die Differenz den Verbrauch der Lösung für den Zn-Niederschlag angibt. Der prozentuale Fehler dieser Bestimmung liegt bei 0,2—0,3%. Bis 0,2 g Zn können so bestimmt werden.

Irmgard Schweitzer.

Zink, Kobalt, Nickel und Mangan lassen sich ebenso wie Kupfer und Cadmium[3] *mit 5, 6-Benzochinaldinsäure* bestimmen, wie A. K. Majumdar und A. K. De[4] berichten. Zur Fällung verwendet man eine 1%ige Lösung von Natriumbenzochinaldinat, die die einzelnen Elemente bei verschiedenen p_H-Werten quantitativ niederschlagt. Die Salze trocknet man bei 110—115° C und bringt die Hydrate zur Wägung. Das Zinksalz besitzt unter den angegebenen Trocknungsbedingungen 1 Mol Wasser, das Kobaltsalz 2 Mol, das Nickel- und das Mangansalz je 2,5 Mol Wasser. Die einzelnen Elemente werden bei p_H-Werten von 2,85 (Zink), 3,24 (Kobalt), 3,00 (Nickel) und 2,90 (Mangan) und bei höheren p_H-Werten quantitativ gefällt. Die p_H-Werte der beginnenden Fällung betragen in der gleichen Reihenfolge der Elemente 2,08; 2,14; 2,15; 1,75. Das Kobaltsalz kann auch als wasserfreie Verbindung nach dem Trocknen bei 150—155° C zur Wägung gebracht werden. Die Ausführung der Bestimmungen ist der bei der Kupfer- und Cadmiumbestimmung beschriebenen analog.

K. Brodersen.

Die Extraktion von Aluminium, Gallium und Indium mit Acetylaceton wurde von J. F. Steinbach und H. Freiser[5] untersucht. Die Verf. nahmen die Extraktionskurven der 3 Metalle auf, bestimmten die Löslichkeit des Acetylacetons in

[1] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **49**, 687—692 (1953). Inst. „Alonso Barba", C.S.I.C., Fac. Ciencias, Murcia (Spanien).

[2] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **49**, 773—776 (1953).

[3] Majumdar, A. K., and A. K. De: J. Indian chem. Soc. **29**, 499 (1952); vgl. diese Z. **140**, 63 (1953).

[4] J. Indian chem. Soc. **30**, 123—128 (1953). College Technol. Bengal, Calcutta (Indien).

[5] Analyt. Chemistry **26**, 375—379 (1954). Univ. Pittsburgh, Pa. (USA).

Wasser in Abhängigkeit vom p_H-Wert und untersuchten die Beziehungen zwischen der Form und Lage der Extraktionskurven und den Eigenschaften der Acetylacetonchelate. Auf die Bedeutung der Extraktionskurven der Metalle im System Acetylaceton—Wasser für das Ausfindigmachen geeigneter Trennungsverfahren wird hingewiesen. Ga wird bei niedrigerem p_H-Wert extrahiert als In, die Al-Extraktion erfolgt bei einem in der Mitte liegenden p_H-Wert. Eisen kann aus Aluminiumsalzlösungen in n Mineralsäure mit Acetylaceton quantitativ ausgeschüttelt werden. H. Kurtenacker.

Zur Bestimmung von Gallium und Indium kann nach V. Patrovský[1] die *Titration mit Komplexon III-Lösung* unter Verwendung von Morin als Indicator dienen. Nach früheren Versuchen des Verf.[2] verschwindet die Fluorescenz der Lösung beim ersten Überschuß an Komplexon. Die Bestimmung von Ga kann in Gegenwart eines 10fachen Überschusses an Al und 5fachen Überschusses an Fe durchgeführt werden, wenn diese Metalle mit Fluoroborat maskiert werden. Bei der Indiumbestimmung sind nur kleinere Al- und Fe-Überschüsse zulässig. Die Maskierung erfolgt hier mit Fluorid. Andere Metalle, mit Ausnahme der Alkalimetalle, müssen vor den Bestimmungen entfernt werden. — *Bestimmung des Galliums in Bauxiten oder Silicaten.* Man schmelzt 5—10 g der fein gepulverten Probe mit der 5fachen Menge Soda und laugt die Schmelze mit heißem Wasser aus. Größere SiO_2-Mengen werden vorher durch Abrauchen mit Flußsäure-Schwefelsäure entfernt. Die Lösung der Schmelze wird mit Salzsäure angesäuert, bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft und der Rückstand nach dem Abkühlen mit dem gleichen Volumen konz. Salzsäure versetzt. Die ausgeschiedenen Kristalle von Natrium- und Aluminiumchlorid werden abgesaugt. Im Filtrat werden die vorhandenen kleinen Mengen Eisen durch Zugabe von Hydrogensulfit reduziert und die Lösung wird mit Äther ausgeschüttelt. Galliumchlorid geht in die ätherische Schicht über, die nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat zur Trockne verdampft wird. Man versetzt den Rückstand mit 2 g Natriumacetat, 2 g NaCl, 1 ml Eisessig, verdünnt auf 50 ml, fügt noch 0,5 ml 0,1%ige alkoholische Morinlösung und 2 ml Fluoroboratlösung zu (1,8 g Borax + 3,2 g NaF in Wasser gelöst, mit Essigsäure angesäuert und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt), und titriert mit 0,1 m Komplexon III-Lösung im UV-Licht bis zum Verschwinden der Fluorescenz. 1 ml 0,1 m Komplexonlösung entspricht 0,697 mg Ga. — *Bestimmung von Indium in Sphalerit.* Man erwärmt 5—10 g der fein verteilten Probe mit 100 ml 18%iger Salzsäure bis zum Aufhören der H_2S-Entwicklung und verdampft nach Zusatz von 5 ml konz. Salzsäure zur Trockne. Wenn nötig setzt man etwas Chlorat, H_2O_2 oder Bromwasser zu und wiederholt das Abdampfen. Der Rückstand wird mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, die Lösung filtriert, das Filtrat nahezu neutralisiert und mit 3—5 g reinstem Zink versetzt. Nach Aufhören der Wasserstoffentwicklung filtriert man rasch, entfernt die Zinkreste und löst den hauptsächlich aus Pb, Cu, Cd und In bestehenden Metallschlamm in 20 ml 40%iger Schwefelsäure unter Zugabe einiger Tr. Salpetersäure. Man verdampft bis zum Rauchen, filtriert von $PbSO_4$ ab und fällt im Filtrat Cu, Sb, As und die Hauptmenge Cd mit H_2S. Das Filtrat oxydiert man mit etwas Br-Wasser oder H_2O_2, fällt mit Ammoniak, filtriert, löst den Niederschlag in Salzsäure, macht dann essigsauer und fällt mit H_2S das gelbe Indiumsulfid. Dieses wird in Salzsäure gelöst und nochmal mit Ammoniak gefällt. Man überführt dann in das Chlorid, gibt NaCl und Natriumacetat in solcher Menge zu, daß der p_H-Wert 5 erreicht wird, versetzt mit 1 ml Morinlösung, 2 ml

[1] Chem. Listy **47**, 1338—1341 (1953) [Tschechisch]. Metallforsch.-Inst., Panenské Břežany.

[2] Patrovský, V.: Chem. Listy **47**, 676 (1953); vgl. diese Z. **142**, 66 (1954).

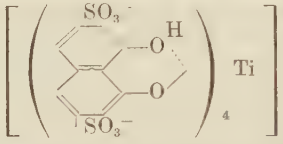
gesättigter NaF-Lösung und titriert. 1 ml 0,1 m Komplexonlösung entspricht 1,148 mg In. Im Filtrat vom Zinkniederschlag können Ga und Al mit SO_2 und Pyridin gefällt werden. H. KURTENACKER.

Über die Methodik der Bestimmung von Kieselsäure *in Silicaten* durch Abscheidung aus Lösungen mittels Dehydratation stellt E. N. EGOROVA[1] eine kritische Untersuchung an. Es wird gezeigt, daß eine vollständige Abscheidung der Kieselsäure nicht nur abhängig ist von der Auswahl der Dehydratationsbedingungen, vom Waschen des Niederschlags und von den allgemeinen analytischen Faktoren, sondern auch von anderen nicht berücksichtigten Bedingungen, wie von dem Grad der Polymerisation der Kieselsäure im Behandlungsprozeß des vorher getrockneten Salzes. Es besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen den Mengen der abgeschiedenen Kieselsäure nach 3stündiger und 1stündiger Dehydratation bei 100° C. Die einzelnen Bestimmungen liegen zwischen 99,12 und 99,77%. Beim Waschen der bei gleichen Dehydratationsbedingungen erhaltenen Kieselsäure mit verdünnter Salzsäure und Wasser wird kein wesentlicher Unterschied in den erhaltenen SiO_2-Werten beobachtet. Auch die Durchführung der Dehydratation bei erhöhten Temperaturen, zwischen 108—110° C und 114—120° C während 1 Std beeinflußt nicht die Analysenergebnisse. Die einzelnen Bestimmungen liegen zwischen 99,41 und 99,80%. Bei der Abscheidung der Kieselsäure aus salzsauren, mit NaCl gesättigten Lösungen, in Gegenwart von $CaCl_2$, $MgCl_2$, Titanchlorid und Aluminiumchlorid, wurde festgestellt, daß Calcium und Aluminium die vollständige Abscheidung von Kieselsäure begünstigen. Magnesium verringert ein wenig die Menge der abgeschiedenen Kieselsäure, auch bei Temperaturen von nicht über 100° C. Der nichtflüchtige Rückstand enthält 0,4—0,2 mg MgO. Titan beeinflußt die Abscheidung nicht, verunreinigt jedoch die Kieselsäure. Bei Durchführung der Dehydratation bei 100° C werden durchschnittlich etwas niedrigere Werte erhalten als bei höheren Temperaturen. Beim Arbeiten in der Porzellanschale ist es zweckmäßig, die Dehydratation des getrockneten Rückstandes im Thermostaten bei 108—110° C durchzuführen. Höhere Temperatur (118—120° C) bewirkt keine Zunahme der abgeschiedenen Kieselsäuremenge, sondern begünstigt in Gegenwart von Magnesiumsalzen den Übergang der Kieselsäure in Lösung bei weiterer Behandlung des trockenen Rückstandes mit sauren Lösungen. Die Menge der im Hauptfiltrat enthaltenen Kieselsäure ist bedingt entweder durch unvollständigen Übergang der Kieselsäure in schwerlösliche Form bei der Dehydratation oder nachfolgendem Übergang der schwerlöslichen Form in Lösung bei Behandlung des trocknen Rückstandes mit NaCl enthaltenden sauren Lösungen. — Die Menge der Kieselsäure im Hauptfiltrat wird bestimmt durch Fällung mit Aluminiumhydroxyd. In allen durchgeführten Versuchen waren die Bedingungen der Dehydratation der Kieselsäure und ihre Digerierung die gleichen. — *Arbeitsweise.* Man schmelzt 0,33 bis 0,44 g geglühte Kieselsäure mit 2 g Natriumcarbonat, zersetzt die Schmelze in einer Platinschale mit 20 ml Salzsäure (1:1) und dampft die Lösung auf dem Wasserbad ein. Der Rückstand wird 1 Std bei 105—110° C getrocknet, nach dem Abkühlen mit 5 ml konz. Salzsäure befeuchtet, 2—3 min stehengelassen, mit 45 ml heißem Wasser übergossen und 10 min auf siedendem Wasserbad stehengelassen. Die ausgeschiedene Kieselsäure wird dann filtriert. — Die Gesamtmenge der gefundenen Kieselsäure ist in allen durchgeführten Versuchen nahezu 100%, deutliche Verluste von SiO_2 wurden nicht beobachtet. Im Hauptfiltrat schwankt die Menge von SiO_2 bei Parallelversuchen zwischen 0,45 und 0,96%. In den Waschwässern beträgt die Menge SiO_2 beim Waschen mit heißer verdünnter Salzsäure (5:95)

[1] Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otdel. Chim. **1952**, 419—428 [Russisch]. Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Chem. Abtlg., Inst. Silicatchemie.

0,53—0,89%. Beim Waschen mit heißem Wasser gehen 0,77—1,00% SiO_2 in Lösung, beim Waschen mit heißer 10%iger Salzsäure 1,48—1,34%. Es ist daher zweckmäßig den Kieselsäureniederschlag mit heißer verdünnter Salzsäure (5:95) auszuwaschen. A. Trofimow.

Die Reaktion zwischen Titan(IV)-salzen und Chromotropsäure (**1,8-Dioxynaphthalin-3,6-disulfonsäure**) verläuft nach A. Okáč und L. Sommer[1] je nach Acidität oder Alkalität der Lösung verschiedenartig. In *konzentriert schwefelsaurer Lösung* handelt es sich um eine Oxydation der Chromotropsäure durch das Titan(IV)-salz zu einem rotvioletten Produkt, das nach photometrischen und potentiometrischen Versuchen identisch ist mit jenem, das bei der Oxydation der Chromotropsäure durch $K_2Cr_2O_7$ in 2 n Schwefelsäure oder bei der Reaktion mit UO_2^{++} oder Cu^{++} im alkalischen Gebiet entsteht. Das Molverhältnis Ti : Chromotropsäure ist = 2 : 3. — *In schwächer saurer Lösung* (p_H *2,5—5*) gibt Titan mit dem Reagens im Verhältnis 1 : 4 ein weinrotes innerkomplexes Salz, das der Formel



entspricht, ähnlich wie die mehrwertigen Phenole mit OH-Gruppen in Orthostellung reagieren. Die Verbindung hat ein Absorptionsmaximum bei 470 mμ. — In Citratlösungen von $p_H < 2{,}1$ und in Acetatlösungen von p_H 5—7 entstehen orangerote Komplexe von komplizierterer Zusammensetzung. In Citratlösungen vom p_H-Wert 2,1—2,4 besteht wahrscheinlich ein Komplex von der Zusammensetzung *TiO* (*Chromotropsäure*)$_2$. — *Bei energischer Oxydation* des Reagenses nimmt die Chromotropsäure, unter Gelbfärbung 4, 6 oder mehr Sauerstoffatome auf. Wahrscheinlich treten tiefgreifende Änderungen in der Struktur ein. Mit Quecksilber(II)-salzen in größerer Menge bildet Chromotropsäure gelbe bis rote Niederschläge, die den Ti-Nachweis stören. Es sind Gemische verschiedener Reaktionsprodukte, hauptsächlich mit Quecksilber(I)-verbindungen, die durch die Reduktionswirkung der Chromotropsäure entstehen. Der störende Einfluß der Quecksilbersalze auf den Titannachweis kann durch Überführen in undissoziierte Quecksilbersalze beseitigt werden, welche keine Niederschläge geben. — Für die *photometrische Titanbestimmung* eignet sich die Reaktion in schwach saurer Lösung (p_H 3,5—5), die Bestimmung ist dann bei einer Konzentration von 0,1 bis 13 μg Ti/ml möglich.

H. Kurtenacker.

Germanium kann man nach H. J. Cluley[2, 3] entweder nach Umsetzung mit Mannit acidimetrisch als Mannitogermaniumsäure oder colorimetrisch mit Phenylfluoron bestimmen. Die colorimetrische Methode eignet sich nach dem gleichen Autor[4] zur Bestimmung in Flugstaub, Kohle und Koks. — *Mannitogermaniumsäure*[2]: Man versetzt die Probelösung, die in 100 ml 1—20 mg Ge enthält, mit verdünnter Schwefelsäure bis zu einer Konzentration von 5,5 n H_2SO_4, leitet 30 min lang einen lebhaften Schwefelwasserstoffstrom ein und läßt das verschlossene Gefäß über Nacht stehen. Den filtrierten und gut mit 5,5 n schwefelwasserstoffgesättigter Schwefelsäure gewaschenen Niederschlag löst man in Ammoniak (2 + 1), wäscht mit Ammoniak (1 + 9) und heißem Wasser nach, oxydiert

[1] Chem. Listy **47**, 659—671 (1953) [Tschechisch]; Univ. Brünn.
[2] Analyst (London) **76**, 517—522 (1951). Sir John Cass Coll., London.
[3] Analyst (London) **76**, 523—530 (1951).
[4] Analyst (London) **76**, 530—536 (1951).

das Sulfid durch 10 min Stehen mit 20 ml 6%igem Wasserstoffperoxyd, kocht mit 5 ml 5 n Natronlauge zur Vertreibung von Ammoniak und Wasserstoffperoxyd unter Erhaltung des Volumens und nachher mit Schwefelsäure (1 + 6) 10 min zur Entfernung etwaiger Stickoxyde. Bei Anwesenheit von Arsen leitet man bis zur Abkühlung der Lösung SO_2 ein (30 min), verkocht es, neutralisiert mit 5 n Natronlauge und n Schwefelsäure gegen Bromkresolrot, kocht 5 min zur Entfernung von CO_2 und kühlt. Nach Zugabe von weiteren 5 Tr. Bromkresolrot stellt man genau den Umschlagspunkt ein und titriert nach Zufügen von 10 g Mannit mit Lauge zum Umschlag (p_H 6,2) unter Beachtung eines gleicherweise ausgeführten Blindversuchs. — Die Methode ist auch für größere Ge-Mengen anwendbar, ebenso kann ein p_H-Apparat bei der Titration verwendet werden. — *Für die colorimetrische Bestimmung*[1] trennt man durch Destillation aus starker Salzsäure von den meisten anderen Elementen. *Arbeitsvorschrift.* Man bringt die neutrale oder alkalische Probelösung, die 10—1000 μg Ge enthält und frei von Oxydanzien ist, die Chlor aus der Salzsäure (1 + 1) freisetzen könnten, in das Destilliergefäß, neutralisiert mit Salzsäure und verdünnt auf 25 ml mit Wasser. Nach Zugabe von 25 ml Salzsäure (D 1,18) destilliert man sofort 20 ml ab. Einen aliquoten Teil, der 5—50 μg Ge enthält, versetzt man mit 5 ml 0,5%iger Gummiarabicumlösung und fügt so viel Salzsäure (D 1,18) hinzu, daß die Gesamtkonzentration einer Salzsäure (1 + 1) entspricht. Man verdünnt mit Wasser auf 30 ml und fügt bei 20° C 15 ml Phenylfluoronlösung [hergestellt aus 0,030 g Ph. in 95 ml Alkohol + 5 ml Schwefelsäure (1 + 6)] hinzu, verdünnt auf 50 ml und photometriert nach 30 min in 1 cm-Zellen mit einer Wolframlampe und dem Blaugrünfilter Ilford Nr. 603 (Spekker-Photometer). — Zur *Bestimmung in Flugstaub*[2] schmelzt man 0,01—0,1 g der Probe (je nach Germaniumgehalt) mit 0,5 g NaOH, das man mit 0,5 g Na_2CO_3 bedeckt, 15 min bei 1000° C auf einen MEKER-Brenner, wobei die Anheizzeit 5 min betragen soll, lost die gekühlte Schmelze in 10 ml heißem Wasser, spült den Tiegel zur Lösung der letzten festen Reste mit 4 ml Salzsäure (1 + 1), vereinigt mit dem Hauptteil der Lösung, schüttelt zur Entfernung des Kohlendioxyds, verdünnt mit Wasser auf 25 ml und setzt 25 ml Salzsäure (D 1,18) hinzu. Nach der Destillation photometriert man wie oben. Der Fehler beträgt ± 0,1%. — Um bei der *Bestimmung in Kohle und Koks*[2] Verluste beim Erhitzen über 700° C zu vermeiden, empfiehlt der Verf. 2 Möglichkeiten: 1. Man mischt 0,5 g der Probe in einem Platintiegel mit 1,5 g Na_2CO_3 und bedeckt mit weiteren 0,5 g Na_2CO_3, erwärmt den unbedeckten Tiegel im Laufe 1 Std im Muffelofen auf 600° C und erhält die Temperatur für weitere 1½ Std unter gelegentlichem Rühren bis zur Verbrennung aller Kohlereste, löst und führt die Bestimmung wie beim Flugstaub durch. — 2. Man verbrennt 1 g der Probe in üblicher Weise in einer calorimetrischen Bombe, die 10 ml Wasser enthält, bei 25 atü Sauerstoffdruck, läßt 30 min stehen, spült nach Druckausgleich die Asche und die Flüssigkeit in eine Platinschale. Das mit 0,2 g Na_2CO_3 eingedampfte Gemisch schmelzt man wie angegeben mit 1 g Na_2CO_3 und photometriert in der beschriebenen Weise. H. KURTENACKER.

Eine neue Methode zur Bestimmung des Germaniums wurde von G. N. SCHRAUZER[3] in Anlehnung an das Bestimmungsverfahren für Bor nach J. A. GAUTIER und P. PIGNARD[4] entwickelt. Ähnlich wie aus Boratlösungen fällt aus Alkaligermanatlösungen mit einer ammoniakalischen Lösung von Bariumtartrat bei

[1] Analyst (London) **76**, 523—530 (1951).
[2] Analyst (London) **76**, 530—536 (1951).
[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 124—130. Univ. München.
[4] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **36/37**, 793 (1951); vgl. diese Z. **135**, 417 (1952).

Gegenwart von Ammoniumchlorid ein Niederschlag aus, der bei Germanium die Zusammensetzung $Ba_2GeC_8H_8O_{14} \cdot 2\,H_2O$ besitzt. Die zu große Löslichkeit des Niederschlags kann durch Zusatz von Aceton genügend vermindert werden. — *Ausführung*: Zu 1 ml der schwach alkalischen Germanatlösung, mit höchstens 5 mg Ge, läßt man in der Kälte unter Umrühren 5 ml der Reagenslösung und 3—3,5 ml 15 n Ammoniaklösung, die unmittelbar vor der Verwendung miteinander vermischt wurden, zutropfen. Die Reagenslösung selbst enthält im Liter 240 g NH_4Cl, 14 g Weinsäure und 13 g $BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$. Nach 10 min gibt man 0,5—0,6 ml Aceton hinzu, filtriert nach weiteren 10 min durch einen Filtertiegel (G 2) und wäscht so lange mit einer Lösung, die im Liter 100 ml Aceton und 100 ml 15 n Ammoniaklösung enthält, bis das Filtrat frei von Ba ist. Man spült mit Aceton nach und trocknet 1 Std bei 110° C (Faktor für Ge = 0,1020). Die Genauigkeit beträgt etwa 0,5%. *Zur maßanalytischen Bestimmung* wird der Niederschlag in verdünnter Salzsäure gelöst, Barium als Chromat gefällt, filtriert und das Chromat dann jodometrisch titriert. — Die Fällung wird durch alle Ionen gestört, die mit Barium schwer lösliche Niederschläge bilden, ebenso durch solche, die ähnliche Bariumtartratkomplexe eingehen, wozu außer Bor noch die Elemente der 4. Nebengruppe (Ti, Zr) gehören. Cd muß vorher entfernt werden. Al, Ga, Fe^{III}, Cr^{III}, Sn^{II} und Pb^{II} stören, wenn sie in zu hoher Konzentration vorliegen (höher als 1 : 1). Selbst große Mengen von Arsenit oder Arsenat beeinflussen die Fällung jedoch nicht merklich.

G. Denk.

Die Zinnbestimmung durch Destillation des Jodids nach E. R. Caley und M. G. Burford[1], die nach J. Besson[2] für Siliciumbronzen gut geeignet ist, kann nach J. Besson und R. Budenz[3] zur Not auch für antimonhaltige Legierungen angewendet werden, wenn diese phosphorfrei sind. Phosphor macht das Verfahren unbrauchbar. Man scheidet Zinn und Antimon mit Perchlorsäure ab, verascht bei 500° C, glüht die Oxyde ziemlich genau bei 850° C (bis zu dieser Temperatur ist Sb_2O_4 nahezu vollständig beständig) und destilliert die durch Behandeln mit NH_4J bei 500° C erhaltenen Jodide über. Von der gefundenen Summe der Oxyde zieht man den in einer besonderen Probe nach üblichen Verfahren erhaltenen Wert für Sb_2O_4 ab.

H. Kurtenacker.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Blei in Zink- oder Cadmiumsulfatlösungen fällt M. Kojima[4] das Blei zunächst unter Verwendung von Barium- bzw. Strontiumsulfat als Sammler, bringt die Niederschläge mit Hilfe von Ionenaustauschern in Lösung und ermittelt Blei in dieser Lösung colorimetrisch nach dem Dithizonverfahren. Der quantitative Verlauf jeder einzelnen Stufe dieses Analysenganges wurde unter Verwendung von Thorium B als Tracer bestätigt. — *Bestimmung von Blei in Zinksulfatlösung.* Man versetzt die zu prüfende Lösung (200 ml) mit 0,5 ml konz. Salzsäure, erhitzt zum Sieden und fügt 1 ml $BaCl_2$-Lösung (100 mg Ba/ml) zu. Nach 2 Std dekantiert man die überstehende Lösung ab und wäscht den Niederschlag durch Dekantieren und Zentrifugieren. Dann bringt man den Niederschlag in ein Becherglas, das 50 ml Wasser und 20 ml Amberlite IR-120 (Wasserstoffform) und 20 ml Amberlite IRA 410 (Hydroxydform) enthält. Der Anionenaustauscher befindet sich zweckmäßig in einem Gewebe aus Nylon. Man erwärmt unter Rühren auf 70—80° C, bis die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist (2—3 Std) entfernt den Anionenaustauscher, dekantiert die Flüssigkeit ab und eluiert das am Kationenaustauscher befindliche Blei, indem man 2 mal mit je 20 ml

[1] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **8**, 114 (1936); vgl. diese Z. **114**, 138 (1938).
[2] Chim. analytique **34**, 161 (1952); vgl. diese Z. **139**, 150 (1953).
[3] Chim. analytique **35**, 241—243 (1953). Met.-Forsch.-Inst., Univ. Saarbrücken.
[4] Sci. Pap. Coll. Gen. Educat., Univ. Tokyo **3**, 25—37 (1953). Univ. Tokyo.

30%iger Ammoniumacetatlösung erwärmt. Die Lösungen und Waschwässer werden im Scheidetrichter mit Ammoniak auf p_H 9 gebracht (Thymolblau). Dann fügt man 3 ml 10%ige KCN-Lösung sowie 1 ml 10%ige $NH_2OH \cdot HCl$-Lösung zu und schüttelt mit je 3 ml Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff so oft aus, bis die Dithizonlösung grün bleibt. Jeder Extrakt wird mit 30 ml CCl_4 versetzt und mit 0.5%iger KCN-Lösung bis zur Farblosigkeit der KCN-Lösung geschüttelt. Nach dem Waschen mit Wasser photometriert man mit Grünfilter. — *Bestimmung von Blei in Cadmiumsulfatlösung.* Man erwärmt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung auf 60° C, fügt 2 ml $Sr(NO_3)_2$Lösung (100 mg Sr/ml) zu, trennt das $SrSO_4$ durch Zentrifugieren, wäscht mit 40 ml 50%igem Alkohol und verfährt weiter wie bei der Bestimmung in $ZnSO_4$-Lösung. — Die Verfahren können dazu dienen, um *Bleispuren in metallischem Zink oder metallischem Cadmium* zu bestimmen. Man löst 1 g der zu untersuchenden Metalle in verdünnter Salpetersäure, raucht mit Schwefelsäure ab und verfährt weiter wie angegeben. 0,0004 bis 0,1%, am besten etwa 0,004% Pb können mit dem Verfahren bestimmt werden. H. Kurtenacker.

Die volumetrische Bestimmung von Nitrat in Natriumnitrit wird von C. L. Johnson[1] nach der Methode von F. C. Bowman und W. W. Scott[2] durchgeführt. Das störende Nitrit wird vorher unter Luftausschluß in Nitrosylschwefelsäure überführt. *Ausführung.* Man gibt 150 ml konz. Schwefelsäure, die auf 0—10° C abgekühlt wurde, in eine 500 ml fassende Flasche aus Borsilikatglas, die einen eingeschliffenen Tropftrichter trägt, und evakuiert die Flasche 3 min unter Umschütteln der Flüssigkeit. Man füllt 5—10 ml der zu untersuchenden Natriumnitritlösung oder bei festen Proben eine Lösung von 5 g Salz in 10 ml Wasser in den Tropftrichter und läßt unter sorgfältiger Außenkühlung mit Eiswasser und Umschütteln kleine Portionen in die Flasche fließen. Man wäscht mit 3×3 ml Wasser nach und schüttelt die Flasche dann 20 min heftig, am besten auf mechanischem Wege. Man bringt den Inhalt in ein Becherglas, wäscht die Flasche 2mal mit 15—20 ml Schwefelsäure, kühlt auf mindestens 10° C und titriert mit 0,6 n Eisen-II-sulfatlösung (176,5 g Eisensulfatheptahydrat und 400 ml Wasser mit 60%iger Schwefelsäure auf 1 Liter verdünnt) auf die erste Rosafärbung. Bei Einhaltung der angegebenen Bedingungen und falls nicht mehr als 100 ml Eisensulfatlösung nötig sind, wird der Farbumschlag durch den ersten überschüssigen Tropfen Eisensulfatlösung hervorgerufen, und es ist nicht nötig, einen Blindwert zu bestimmen. Bei Gehalten von 0—10% Kaliumnitrat in Natriumnitrit beträgt der Fehler $\pm$ 0,1%, bei 10—50% beträgt er $\pm$ 0,2% und bei 90% ist er $\pm$ 0,4%.
Barbara Grüttner.

Für die alkalimetrische Bestimmung von Phosphaten empfehlen E. Rancke-Madsen und T. Kjaergård[3] folgende Methode. Die Phosphatlösung wird mit Salzsäure bis zur Bildung von primärem Phosphat titriert, dann erfolgt Zusatz von Ce(III)-nitrat, wobei je Mol Phosphat 2 H^+ in Freiheit gesetzt werden ($H_2PO_4^- + Ce^{3+} \rightarrow CePO_4 + 2\ H^+$), die mit Natronlauge wieder bis zum p_H-Wert des ersten Äquivalenzpunktes titriert werden können. Man führt also beide Titrationen mit demselben Indicator aus. Die Verf. verwenden dazu ein Gemisch von 0,1 g Bromkresolgrün und 0,02 g Methylorange, das mit 2 ml 0,25 n NaOH-Lösung verrieben und dann mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt wird. 1 Tr. dieser Indicatorlösung wird auf 15 ml der zu bestimmenden Lösung zugesetzt. Man titriert auf den

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1276—1277 (1953). E. I. du Pont de Nemours & Co., Gibbstown, N. J. (USA).

[2] J. Ind. Eng. Chem. **7**, 766 (1915); vgl. diese Z. **55**, 349 (1916).

[3] Acta chem. scand. (Copenh.) **7**, 735—740 (1953). Techn. Univ. von Dänemark, Kopenhagen.

1. Äquivalenzpunkt mit 0,1 n Salzsäure (Farbumschlag grüngelb – lichtgrün), dann wird ein kleiner Überschuß an Ce(III)-nitratlösung zugesetzt und mit 0,1 n NaOH-Lösung titriert, bis die Lösung dieselbe Farbe wie im 1. Äquivalenzpunkt angenommen hat. Das Gesamtvolumen soll 75—100 ml betragen. Die Resultate liegen gegenüber den Sollwerten um etwa 1% zu hoch. Ein Zusatz von 1—5 g NaCl läßt den Fehler von + 0,6% auf — 0,4% absinken, bei 2,5 g NaCl beträgt er weniger als ± 0,1%. Die Anwesenheit von $CaCl_2$ stört dann nicht, man muß bloß etwas langsamer titrieren. Theoretische Überlegungen zeigen, daß der Zusatz von 2,5 g NaCl auf 75 ml, den p_H-Wert für den 1. Äquivalenzpunkt der Phosphorsäure von ~ 4,5 auf 4,21 senken. Dieser p_H-Wert stimmt mit dem des Mischindicators (= 4,3) gut überein, so daß die durch Ce^{III} in Freiheit gesetzte H^+-Ionen genau der Menge an $H_2PO_4^-$-Ionen entsprechen. Die Titration wird durch Säuren, die in der Nähe von p_H 4,3 NaOH verbrauchen, sowie durch andere Substanzen, die mit Cer(III)-Ion H^+ liefern, gestört. Barbara Grüttner.

Für die oxydimetrische Titration von Arsen und Antimon schlagen N. Konopik und J. Zwiauer[1] vor, das fünfwertige Arsen bzw. Antimon durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure und Schwefelblüte zu reduzieren. Diese schon früher beschriebene Reduktion[2] geht quantitativ und relativ rasch vor sich. *Ausführung.* Die feste oder gelöste Probe wird in einem Titrierkolben mit 9—10 ml konz. Schwefelsäure und der fünffachen Menge des etwaigen As-(Sb-)Gehaltes mit doppelt sublimierten Schwefelblumen versetzt. Auf den Kolben setzt man einen Schlot von Glas und heizt so lange, bis aller Schwefel, der auf der schließlich konzentrierten schwefelsauren Lösung schwimmt, von der Oberfläche der Lösung und aus dem Kolbenhals und Schlot verdampft ist. Nach dem Abkühlen verdünnt man mit Wasser auf 50—70 ml, setzt 2 ml konz. Salzsäure zu (für As + 1 Tr. 0,0025 m KJ-Lösung) und titriert die abgekühlte Lösung mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Die Reduktion mit S-haltigen Verbindungen bietet keinen Vorteil gegenüber dieser Methode. Barbara Grüttner.

Einen Halbmikronachweis von Antimon gründen L. A. Mennucci und H. L. Fesano[3] darauf, daß dreiwertiges Antimon Quecksilbersalze in alkalischer Lösung zu metallischem Quecksilber reduziert. — *Ausführung.* Man scheidet aus der im qualitativen Analysengang erhaltenen sulfalkalischen Lösung der Arsengruppe die Sulfide mit Salzsäure ab und löst sie dann wie üblich in Brom-Salzsäure. Zum Antimonnachweis versetzt man 0,1—0,2 ml dieser Lösung mit etwas Natriumsulfit, erwärmt, entfernt den SO_2-Überschuß durch Einleiten von Luft, fügt 0,2 ml m KJ-Lösung, 0,05 ml $HgCl_2$-Lösung und tropfenweise soviel 6 m Natronlauge zu, daß die Lösung alkalisch reagiert. (In Anwesenheit von Zinn muß 6 n Natronlauge bis zum Auflösen des Zinnhydroxyds zugesetzt werden.) Augenblicklich auftretende graue bis schwarze Trübung zeigt Antimon an. 2 µg Sb können so bei Gegenwart von Hg, As, Sn und Mo nachgewiesen werden. Das Verfahren eignet sich unter anderen zur Prüfung von Arsenit oder Arsenat auf Verunreinigungen.

Irmgard Schweitzer.

Über die Bestimmung von Antimontetroxyd neben Sb_2O_3 und Sb_2O_5, seine Löslichkeit und über die Oxydationsstufen des Antimons in diesen Lösungen berichten N. Konopik und J. Zwiauer[4]. Reines Sb_2O_4, das zu den Versuchen ver-

[1] Mh. Chem. **83**, 1493—1497 (1952); Univ. Wien.

[2] Scherrer, J. A.: J. Res. nat. Bur. Standards Paper R. P. 1116, **21**, 95 (1938); vgl. diese Z. **118**, 353 (1939/40).

[3] An. Asoc. quím. argent. **41**, 75—77 (1953). Univ. Nacional de la Ciedad Eva Perón (Argentinien).

[4] Mh. Chem. **83**, 189—196 (1952). Univ. Wien.

wandt wurde, wurde durch tagelanges Erhitzen von gereinigtem Sb_2O_3 auf 650 bis 800° C erhalten. Bei den Löslichkeitsversuchen, die z. B. für die analytische Bestimmung des Antimons als Sb_2O_4 von Interesse sind, wurde nicht extra nachgeprüft, ob das Sättigungsgleichgewicht erreicht war, bzw. welche Zusammensetzung der Bodenkörper besaß. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten. In Wasser von Zimmertemperatur bzw. 100° C lösen sich nur 10^{-7} bis 10^{-6} Mol Sb_2O_4 je Liter. In konz. Salzsäure beträgt die Löslichkeit bei Zimmertemperatur $2{,}1 \cdot 10^{-4}$ Mol/l, bei 100° C $7{,}6 \cdot 10^{-3}$ Mol l. Das beste Lösungsmittel ist siedende konz. Schwefelsäure ($3{,}6 \cdot 10^{-2}$ Mol l). Konzentrierte Salpetersäure, 8 n Kalilauge, 8 n Natronlauge und ein Gemisch von 0,01 n Weinsäure und 0,01 n Seignettesalz sind schlechte Lösungsmittel für Sb_2O_4. Bei der Untersuchung der Wertigkeitsstufen des Antimons in den Lösungen wurde a) Sb^{III} durch direkte Titration mit 0,1 n $KMnO_4$ bestimmt, b) Sb^V durch direkte jodometrische Bestimmung, c) das gesamte Sb nach Reduktion zu Sb^{III} mit 0,1 n $KMnO_4$-Lösung. Es stellte sich heraus, daß Sb_2O_4 auch in Lösungen als $Sb^{III} \cdot Sb^VO_4$ vorliegt. Ist ein Gemisch von Sb_2O_3, Sb_2O_4 und Sb_2O_5 zu analysieren, so wird vorgeschlagen, das Sb_2O_3 mit einem Gemisch von 0,01 n Weinsäure und 0,01 n Seignettesalz zu extrahieren und für sich zu bestimmen. Der trockene Extraktionsrückstand wird in siedender konz. Schwefelsäure gelöst, das Sb^{III}, welches dem Sb_2O_4 entstammt, mit $KMnO_4$ titriert. Daraus errechnet man die Menge Sb_2O_4. Sb^V kann jodometrisch oder auch nach Fällen als Sulfid und Abrauchen mit konz. Schwefelsäure als Sb^{III} durch Titration mit $KMnO_4$ bestimmt werden. Nach Abzug des Sb^V bzw. Sb^{III}, das aus dem Sb_2O_4 stammte, ergibt sich der Gehalt an Sb_2O_5. Barbara Grüttner.

Über den heutigen Stand colorimetrischer und nephelometrischer Methoden bei der Bestimmung von Wismut berichtet A. I. Bussew[1] zusammenfassend unter Angabe der jeweils auftretenden Störungen. Folgende Reagenzien werden für die Wismutbestimmung verwandt: Kaliumjodid, Kaliumjodid und organische Basen, Dithizon, Kaliumrhodanid, Thioharnstoff, Pyrogallol oder 8-Oxychinolin, Natriumstannit, Alkalisulfide oder H_2S, Alkaliphosphat, 2,5-Dimercapto-1,3,4-thiodiazol, Bromid-Bromat. Von den besprochenen Methoden wird die colorimetrische Bestimmung mit Thioharnstoff als die beste empfohlen und vorgeschlagen, sie als Standardmethode einzuführen. Die zur Zeit häufig angewendeten Kaliumjodidmethoden weisen eine Reihe wesentlicher Mängel auf (106 Literaturzitate).

Barbara Grüttner.

Sulfat. *Den Zusammenhang zwischen Löslichkeit der Sulfate und Struktur benzidinähnlicher Amine* geben R. Belcher, M. Kapel und A. J. Nutten[2] im Anschluß an bereits veröffentlichte Arbeiten[3] an. Die Einführung von Substituenten im Kern hat in jedem Falle eine Löslichkeitserhöhung zur Folge, die die Verf. auf eine durch sterische Hinderung hervorgerufene Verdrehung des Moleküls zurückführen. Auf der anderen Seite tritt eine Löslichkeitsherabsetzung ein, wenn die beiden aromatischen Kerne in derselben Ebene liegen. In Einklang mit dieser Theorie wurde gefunden, daß das *4,4'-Diaminotolansulfat* weniger löslich ist (0,059 g Liter) als das Benzidinsulfat (0,098 g/Liter). Die Anwendung als Reagens zur Sulfatbestimmung wird vorgeschlagen. Die Darstellung des 4,4'-Diaminotolan kann nach Reinhardt[4] aus 4,4'-Dinitrostilbendibromid erfolgen, für das eine neue Darstellungsmethode angegeben wird.

[1] Chem. Techn. **5**, 243—251 (1953). Wladiwostok.

[2] Anal. chim. Acta (Amsterdam) S. 122—129 (1953). Univ. Birmingham (England.)

[3] Belcher, R., and A. J. Nutten: J. chem. Soc. **1951**, 544; vgl. diese Z. **135**, 209 (1952).

[4] Reinhardt, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **46**, 3598 (1913).

R. Belcher, M. Kapel und A. J. Nutten[1] beschreiben im Anschluß an die vorstehenden Untersuchungen die Verwendung von *4,4'-Diaminotolan für die volumetrische Sulfatbestimmung*. Neben der geringeren Löslichkeit des 4,4'-Diaminotolansulfats gegenüber der des Benzidinsulfats tritt als weiterer Vorteil gegenüber der Sulfatbestimmung mit Benzidin die geringere Zahl störender Ionen auf. Es stören die Bestimmung Phosphate und Chromate, während Nitrat, Perchlorat, Kupfer, Chrom, Eisen(III), Zink, Calcium und Magnesium auch in 10fachem Überschuß ohne Einfluß sind. Die Störung durch Aluminium kann durch Zugabe von Weinsäure beseitigt werden. Während die Genauigkeit der volumetrischen Sulfatbestimmung mit Benzidin bei Gegenwart von 12 mg SO_4 3—4% beträgt und der Niederschlag nach der Fällung 3—4 Std stehen gelassen werden muß, kann man bei Verwendung von 4,4'-Diaminotolan mit 30 min Stehen auskommen und erreicht eine Genauigkeit von ± 0,7%. Die Fällung wird am besten bei p_H 2—4 ausgeführt. Bei Mengen von 15 mg SO_4^{--} und mehr verwendet man zur Titration 0,05 n NaOH-Lösung, während für kleinere Mengen 0,02 n Natronlauge angewandt wird. — *Die Herstellung des Reagenses* (gesättigte Lösung von 4,4'-Diaminotolanhydrochlorid) geschieht durch Lösen von 1 g 4,4'-Diaminotolan in 5 ml Aceton und Ausfällung des Hydrochlorids durch tropfenweise Zugabe von konz. Salzsäure. Nach dem Abfiltrieren löst man in 375 ml Wasser, filtriert die Lösung und fügt zur Klärung ein paar Tropfen Aceton oder 1 n Salzsäure dazu. Wegen Umlagerung zu 4,4'-Diaminodesoxybenzoin darf die Reagenslösung nicht erwärmt werden. — *Ausführung*. In einem 100 ml-Becherglas fügt man für je 25 mg SO_4 90 ml der Reagenslösung zur Sulfatlösung, gibt gegebenenfalls einige Papierschnitzel dazu, füllt mit Wasser auf 100 ml auf, bringt auf p_H 3—4 mit n Salzsäure, die tropfenweise zugefügt wird, läßt 30 min stehen und filtriert dann durch ein Papierfilter. Nach dem Waschen mit 12—15 ml Wasser auf Cl^--Freiheit im Waschwasser, bringt man das Filter in ein 100 ml-Becherglas, füllt mit Wasser auf 30—40 ml auf, gibt 5 Tropfen 0,1%ige Phenolphthaleinlösung als Indicator dazu und titriert die siedende Lösung mit eingestellter Natronlauge auf Rotfärbung.

K. Brodersen.

Schwefelsäure und Essigsäure lassen sich nach E. Schulek und E. Pungor[2] *alkalimetrisch* bei Verwendung von *Silberjodid-p-Äthoxychrysoidin-Adsorbat*[3] als Indicator bestimmen. 1. *Schwefelsäure*. Zu 10 ml 0,01 n $AgNO_3$-Lösung gibt man 6 Tropfen einer 0,2%igen alkoholischen p-Äthoxychrysoidinlösung und 5 ml 0,01 n KJ-Lösung, verdünnt auf 40 ml, pipettiert die zu bestimmende Schwefelsäure ein und titriert mit 0,1—0,02 n Natronlauge bis zum Farbumschlag von Rot nach Gelb. 2. *Essigsäure*. Das Farbstoffadsorbat bereitet man durch Mischen von 10 ml 0,01 n KJ-Lösung, 6 Tropfen Farbstofflösung und 5 ml 0,1 n $AgNO_3$-Lösung. Man verdünnt und titriert wie vorhin. Die Reihenfolge der Reagenzien muß eingehalten werden. Bei Überschuß von Silbersalz schlägt der Indicator im sauren Gebiet (hier bei p_H 3,3—4,5), bei Überschuß von Jodid im alkalischen Bereich (hier bei 7,7—8,9) um.

R. Lang.

Für den Nachweis bzw. die quantitative Bestimmung von Tetrathionat sollen sich nach Micheline Jacquinot[4] folgende Verfahren eignen. 1. Mit *Antimonchlorid* gibt Tetrathionat in alkalischer Lösung einen Niederschlag von rotorange gefärbtem Antimonsulfid. $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_4^{2-}$ reagieren schon in saurer Lösung (p_H 4—5),

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterd.) **8**, 146—149 (1953).

[2] Anal. Chim. Acta (Amsterd.) **7**, 446—450 (1952). Univ. Budapest.

[3] Vgl. auch E. Schulek und E. Pungor: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **5**, 422 (1951); vgl. diese Z. **138**, 205 (1953).

[4] Chim. anal. **35**, 277—280 (1953).

Man filtriert und prüft im Filtrat auf Tetrathionat. Cl^-, J^-, JO_3^- und NO_2^- stören etwas. — *Ausführung.* Man versetzt einige Tr. der zu untersuchenden Lösung mit 2—3 Tr. 3%iger Natronlauge und 1 Tr. $SbCl_3$-Lösung und erhitzt die Lösung, die alkalisch reagieren muß, auf 80° C oder zum Sieden. 7,9 μg $S_4O_6^{2-}$ in 0,05 ml Lösung geben noch eine deutliche Trübung. Für die quantitative Bestimmung eignet sich das Verfahren nicht. — 2. Durch *Permanganat* in saurer Lösung wird Tetrathionat quantitativ zu Sulfat oxydiert und kann so durch direkte Titration bestimmt werden. $S_2O_3^{2-}$, das fast immer in Tetrathionatlösungen vorhanden ist, soll man nach Verf. zunächst mit alkoholischer Jodlösung (deren Menge durch Titration einer besonderen Probe bestimmt wird) in Tetrathionat überführen. Der Permanganatverbrauch setzt sich dann zusammen aus den Mengen, die dem ursprünglich vorhandenen Tetrathionat, dem aus $S_2O_3^{2-}$ entstandenen Tetrathionat und dem Jod-Ion entsprechen, das bei der $S_2O_3^{2-}$-Oxydation entstanden ist. Die beiden letzten Mengen sind vom Gesamtverbrauch abzuziehen, um das ursprünglich vorhandene $S_4O_6^{2-}$ zu erhalten. Nach den mitgeteilten Zahlen gibt das Verfahren auf etwa $\pm$ 5% genaue Werte. Jod-Ion wird durch Permanganat zu Jod rückoxydiert. Die braune Jodfarbe soll das Erkennen des Titrationsendes mit Permanganat nicht beeinträchtigen. In Gegenwart von S^{2-}, SO_3^{2-}, $S_2O_4^{2-}$, bei deren Oxydation mit Jod kein Tetrathionat entsteht, ist nur der dem Jodid entsprechende Wert vom Permanganatverbrauch abzuziehen. Nitrit verursacht auch nach Zerstörung mit Harnstoff Fehler bis zu 10%, wenn es gegenüber Tetrathionat im Überschuß vorhanden ist. H. Kurtenacker.

Uran. Nach R. Přibil und M. Jelínek[1] läßt sich Uran aus neutralen Lösungen mit einer Lösung von *Dibenzoylmethan in Äthylacetat* quantitativ ausschütteln. Die organische Lösung ist intensiv gelb gefärbt. In Gegenwart von Komplexon III ist die Reaktion praktisch spezifisch für Uran und kann zum eindeutigen qualitativen Nachweis sowie zur colorimetrischen Bestimmung des Urans dienen. Konzentrierte Lösungen von Dibenzoylmethan sind auch gelb gefärbt und haben ebenso wie die Lösung des Urankomplexes ihr Absorptionsmaximum im Ultraviolett bei 360 mμ. Da aber zum Nachweis und zur Bestimmung kleiner Uranmengen (10—100 μg U) nur wenig Reagens notwendig ist, stört dessen Eigenfarbe nicht. Für die colorimetrische Bestimmung kann die Farbmessung statt im Maximum auch bei größeren Wellenlängen, z. B. mit Blaufilter 425 B ausgeführt werden. Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Konzentrationsbereich 0,01—0,10 mg U je 25 ml Extrakt genau erfüllt. Mit Hilfe einer Eichkurve können aber auch noch 0,5 mg U in 25 ml Lösung zuverlässig bestimmt werden. — *Ausführung.* Man versetzt die schwach saure Lösung, die weniger als 0,5 mg Uran und andere Kationen enthält, mit der zur Maskierung der Begleitmetalle ausreichenden Menge 5%iger Komplexon III-Lösung. Der Komplexonüberschuß wird durch Zugabe 1%iger $Ca(NO_3)_2$-Lösung gebunden. Ein kleiner Calciumüberschuß schadet nicht. Man neutralisiert hierauf mit verdünnter Ammoniaklösung auf p_H 7 (Universalindicatorpapier) und schüttelt je 10 min lang mit 5, 10 und 10 ml 0,5%iger Lösung von Dibenzoylmethan in Äthylacetat. Die Extrakte werden vereinigt, durch Zugabe einiger Tropfen Äthanol geklärt, im Meßkolben mit Äthylacetat zur Marke ergänzt und mit Blaufilter gemessen. — Cu, Fe, Ni, Co, Mn, Bi, Al, Th stören nicht. V wird vor der Komplexonzugabe mit SO_2 reduziert. Ti stört. Für die Bestimmung in Gegenwart kleiner Mengen Mo und neben Cr^{III} werden besondere Arbeitsweisen angegeben.

Aus der organischen Phase läßt sich das Uran leicht durch saure wäßrige Lösungen ausschütteln. Man kann dies für präparative Zwecke, aber auch zur quantitativen Bestimmung größerer Uranmengen benützen.

[1] Chem. Listy **47**, 1326–1332 (1953) [Tschechisch]. Univ. Prag.

Zur photometrischen Bestimmung kleiner Uranmengen kann nach J. KOMENDA[1] die Reaktion mit *Quercetin* dienen, mit welcher 0,005—0,8 mg Uran in 25—27 ml Lösung auf 2% genau zu erfassen sind. Das BEERsche Gesetz ist in dem angegebenen Bereich erfüllt. Das Absorptionsmaximum des Komplexes liegt bei 480 mμ. Der pH-Wert hat einen großen Einfluß auf die Reaktion, die in genau neutraler Lösung (pH 7) ihre größte Empfindlichkeit besitzt. Die Farbe erreicht in 10 min ihren Maximalwert und bleibt dann 5 Std unverändert. Die Bestimmung wird durch alle Kationen und Anionen gestört, die entweder selbst mit Quercetin reagieren oder die Uran-komplex binden. Dazu gehört unter anderen Eisen, Phosphat, Borat, Hydrogencarbonat. — *Ausführung.* Man mischt 10 ml 0,1 n Ammoniumacetatlösung (pH 7) mit 8—10 ml 96%igem Alkohol und höchstens 5 ml der auf pH 7,0 neutralisierten Uranlösung. Hierauf fügt man bei Anwesenheit von 0—300 μg Uran 0,5 ml, bei größeren Mengen Uran 2 ml 0,1%iger äthanolischer Quercetinlösung zu, füllt auf 25—27 ml auf und photometriert nach 10 min in 50- bzw. 10 mm Küvetten gegen Wasser oder quercetinfreie Blindlösung unter Verwendung von Blaufilter (480 mμ). Bei Urangehalten von mehr als 0,8 mg trüben sich die Lösungen schon vor Ablauf von 10 min. H. KURTENACKER.

Über die katalytische Wirkung des Silbers bei der Manganoxydation zu Permanganat stellten EFGENIA H. RAMOS und A. H. GUERRERO[2] Versuche an. Es ergab sich, daß in vollkommen chloridfreier Lösung 3 μg Ag (Grenzkonzentration $3 \cdot 10^{-5}$) genügen, um die Oxydation von Mn^{II} zu Mn^{VII} zu bewirken. Beim Zusammenfügen von neutralen oder schwach sauren Lösungen von Persulfat und Silbernitrat wird bei schwachen Konzentrationen eine gelbbraune Färbung, bei höheren Konzentrationen eine schwarze Fällung erhalten, die unter Gasentwicklung (Sauerstoff mit Ozongeruch) in eine stabile Verbindung von der Zusammensetzung 22% $Ag_2S_2O_8$ und 78% AgO übergeht. Im Röntgenogramm werden eindeutige AgO-Linien erhalten und undeutlichere Linien, die vielleicht dem $Ag_2S_2O_8$ zukommen. Der erhaltene Körper katalysiert die Oxydation des Mn^{2+} zu Mn^{7+} außerordentlich stark. IRMGARD SCHWEITZER.

Eisen. *Die colorimetrische Bestimmungsmethode mit α-Picolinsäure*[3] verglichen A. K. MAJUMDAR und B. SEN[4] mit dem o-Phenanthrolinverfahren. Untersucht wurden Kalksteine, Quarzit und Sand mit 0,04—0,9% Fe. Beide Methoden ergeben nahezu übereinstimmende Resultate. — *Ausführung.* 5 ml Lösung werden in einem 20 ml Meßkolben mit überschüssiger NH_2OH-HCl-Lösung zur Reduktion des Eisens versetzt. Dann fügt man 2 ml α-Picolinsäurelösung und 1 ml 50%ige KCN-Lösung zu, löst eine etwaige Trübung durch Zugabe von 1 g NH_4Cl, verdünnt zur Marke und mißt die Lichtdurchlässigkeit bei 490 mμ. — Das o-Phenanthrolinverfahren wurde nach W. B. FORTUNE und M. G. MELLON[5] durchgeführt.

H. KURTENACKER.

Den Gehalt an metallischem Eisen in Ferrum hydrogenio reductum bestimmen D. KÖSZEGI und G. KIS[6] mit Hilfe der „Kupfersulfatmethode", bei der das metallische Eisen in $CuSO_4$-Lösung gelöst und der Cu^{2+}-Überschuß jodometrisch bestimmt wird. — In einen 100 ml-Meßkolben gibt man 75 ml 0,1 n Kupfersulfatlösung, 1 ml

[1] Chem. Listy 47, 531—533 (1953) [Tschechisch]. VEB Lachema, Brünn.

[2] An. Assoc. quim. argent. 40, 235—245 (1952). Univ. Buenos Aires.

[3] MAJUMDAR, A. K., und B. SEN: Anal. Chim. Acta (Amsterd.) 8, 369, 378, 384 (1953); vgl. diese Z. 142, 395 (1954).

[4] Anal. Chim. Acta (Amsterd.) 9, 536—537 (1953). Colleg. of Engng. and Technol. Calcutta (Indien).

[5] Ind. Engng. Chem., anal. Edit. 10, 60 (1938).

[6] Magyar Kemiai Folyoirat 59, 112—116 (1953) [Ungarisch]. Univ. Szeged.

4,2%ige Schwefelsäure und etwa 0,3 g genau gewogenes Ferrum hydrogenio reductum. Um das Anhaften des Pulvers an der Kolbenwand zu vermeiden, wird vorsichtig geschüttelt. Der Kolben wird 15 min in ein kochendes Wasserbad gestellt, dann abgekühlt und aufgefüllt. Ein Teil der Lösung wird durch ein trockenes Filter in ein trockenes Gefäß filtriert und vom blauen Filtrat werden 50 ml mit 20 ml 20%iger Schwefelsäure und 3 g $Na_4P_2O_7$ versetzt. Nach dem Auflösen des Pyrophosphats werden 5 g KJ zugegeben und das ausgeschiedene Jod mit 0,1 n $Na_2S_2O_3$-Lösung gemessen. Die Kupfersulfatlösung muß angesäuert werden, um Ausscheiden von Cu_2O zu verhindern, doch darf die Schwefelsäurekonzentration nicht zum Lösen des Eisens ausreichen. Diese entsprechende Konzentration ist nach den Versuchen 0,055% und wird durch Zugabe der oben genannten Säuremenge erreicht.

J. Plank.

Die *Darstellung und Analyse von Eisenproben sehr hoher Reinheit* behandeln J. Talbot, Ph. Albert, M. Caron und G. Chaudron[1] in einer umfangreichen Arbeit. In dem entweder elektrolytisch oder durch Reduktion von reinstem Oxyd mit Wasserstoff erhaltenen Eisen werden C, O, N und S nach solchen bekannten Methoden bestimmt, die gestatten, bei 1 g Einwaage noch 0,01% an Verunreinigungen zu erfassen. Unabhängig von der Darstellung wurden meist noch 0,002 bis 0,005% C bzw. O gefunden, während der Gehalt an S und N im allgemeinen bei 0,001% lag. Verunreinigungen, die nur zu etwa 0,0001% vorhanden waren, wie Cu, As, Ni, Mn, Co wurden durch Anwendung radioaktiver Analysenmethoden ermittelt. Die Elemente werden durch Bestrahlung aktiviert, dann der lösenden Säure diese Elemente in wägbarer Menge, aber nicht radioaktiver Form beigegeben und anschließend nach üblichen chemischen Methoden diese Elemente abgetrennt, wobei die radioaktiven Verunreinigungen mitgefällt werden. In den Niederschlägen wurde dann die Aktivität gemessen und mit bekannten Proben verglichen. *G. Denk.*

F. Burriel, F. Lucena-Conde und S. Bolle[2] verwenden *die Reduktionswirkung von Quecksilber in Gegenwart von Komplexbildnern*[3] zur schnellen und genauen *Bestimmung des dreiwertigen Eisens. — Ausführung.* Man versetzt die Eisen(III)-salzlösung mit 5 ml konzentrierter Schwefelsäure und 5 ml m KSCN-Lösung und gibt eine entsprechende Menge metallisches Quecksilber z. Bis schnell kräftig bis zur Entfärbung, trennt dann das Quecksilber durch Dekantieren und wäscht es mit Schwefelsäure aus. Zu der mit den Waschwässern vereinigten Lösung fügt man 5 ml m $HgSO_4$-Lösung, 5 ml Phosphorsäure (D 1,42) und 2 Tropfen Diphenylaminsulfonatindicator und titriert mit Cer(IV)-sulfat- oder Dichromatlösung das entstandene zweiwertige Eisen. — Bei einer HCl-Konzentration über 0,1 n gibt man eine größere Quecksilber(II)-sulfatmenge zu. — Mo-, V- und Cu-Ionen wirken bei der obigen Bestimmung störend. A. Kurtenacker.

Nickel. *Die Bestimmung mit 1,2-Cycloheptandiondioxim* (Heptoxim) nach den Angaben von R. C. Voter und Ch. V. Banks[4] wurde von R. E. Lonco[5] überprüft, der die Arbeitsweise der erstgenannten Verf. insofern etwas abänderte, als er die zu prüfende Nickelsalzlösung mit 1 ml 10%iger Ammoniumacetatlösung versetzte und auf p_H 4 einstellte. Bei der Bestimmung von 10—2 mg Ni ergeben sich nach Lonco sehr gute Resultate mit unter 1% liegenden Fehlern. Meist sind die Werte etwas zu

[1] Rev. Métall. **50**, 817—828 (1953). C.N.R.S., Vitry/Seine (Frankreich).

[2] An. Real. Soc. españ. Física Quím., Ser. B, **49**, 693—700 (1953); Inform. quím. analít. **6**, 1—5 (1952). Univ. Madrid und C.S.I.C., Madrid (Spanien).

[3] Vgl. dazu diese Z. **137**, 129 (1952/53); **138**, 118 (1953).

[4] Analyt. Chemistry **21**, 1320 (1949); vgl. diese Z. **134**, 56 (1951).

[5] An. Soc. Ci. argent. **154**, 87—94 (1952). Central de Investig., Buenos Aires.

niedrig. Als besonderer Vorteil der Methode wird die Wasserlöslichkeit des Reagenses hervorgehoben, das als gesättigte Lösung (etwa 0,5 g je 100 ml Wasser) angewendet wird. IRMGARD SCHWEITZER.

Die Löslichkeiten von Nickeldimethylglyoximat wurden von H. CHRISTOPHERSON und E. B. SANDELL[1] untersucht. Zur Bestimmung der molekularen Löslichkeit in wäßrigen Lösungen schüttelte man die Lösung 6 Std oder länger mit einem Überschuß von festen Nickeldimethylglyoximat und Dimethylglyoxim und bestimmte das Nickel in 75—200 ml des Filtrates durch Extraktion mit Chloroform und Messung der optischen Dichte der Chloroformlösung bei 375 mμ. Zur Kontrolle wurde auch das Nickel aus der Chloroformphase durch Schütteln mit 0,2 m Salzsäure in die wäßrige Phase übergeführt und in dieser colorimetrisch nach der Methode von ROLLET mit Brom als Oxydationsmittel bestimmt. Die Löslichkeit des Nickeldimethylglyoximats in Chloroform beträgt bei 25° C 0,141 g/l oder $4{,}8 \cdot 10^{-4}$ Mole/l. — Vom analytisch-chemischen Standpunkt aus ist zu bemerken, daß bei Nickeldimethylglyoximat der ionischen Löslichkeit (berechnet aus dem Löslichkeitsprodukt) eine geringe Bedeutung gegenüber der molekularen Löslichkeit zukommt. In 0,05 m Lösungen von Natrium-, Ammoniumacetat oder $NaHCO_3$ (p_H 5,6—8,9) beträgt die molekulare Löslichkeit bei 25° C 57 ± 3 μg Ni Liter oder $9{,}7 \cdot 10^{-7}$ Mole/Liter. In 2 m NaCl-Lösung ist die Löslichkeit etwa halb so groß. Obwohl diese Löslichkeiten sehr klein sind, sind sie bei sehr genauen Analysen doch nicht zu vernachlässigen, denn in 300 ml Lösung bleiben etwa 0,017 mg Ni in Lösung, das sind ungefähr 0,002% Ni in 1 g Probe. H. KURTENACKER.

Osmium. Bei der *Osmiumbestimmung nach dem Probierverfahren* treten nach W. J. ALLAN und F. E. BEAMISH[2] ähnlich wie bei den übrigen Platinmetallen[3] während des Schmelzprozesses Verluste durch Bildung des leichtflüchtigen OsO_4 und aus anderen Ursachen auf. Auch bei der folgenden Kupellation mit oder ohne Zusatz von Silber treten Osmiumverluste ein. Die Verf. haben deshalb saure, neutrale und basische Schmelzen auf die Brauchbarkeit zur Osmiumanreicherung untersucht. Verluste von 1—6% des Osmium (je nach Schlackenzusammensetzung, Schmelzzeit und Gesamtmenge des Osmium, das vorhanden ist), lassen sich auch bei der besten Schmelz-Zusammensetzung nicht vermeiden. Als günstigste Schmelzen stellten sich heraus:

g SiO_2	g Borax	g CaO	g Na_2CO_3	g PbO	g KNO_3
12	6	5	35	20	—
—	9	—	21	70	17

Für *die quantitative Osmiumbestimmung* ergibt sich also als einzig möglicher Weg die Weiterverarbeitung der Bleireguli auf nassem Wege[4].

Eine katalytische Submikrobestimmung von Osmium beschreiben R. D. SAUERBRUNN und E. B. SANDELL[5]. 0,001—0,2 μg Osmium je ml können durch die

[1] Anal. Chim. Acta (Amsterd.) **10**, 1—9 (1954). Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **24**, 1569—1572 (1952). Univ. Toronto, Ontario (Canada).

[3] ALLAN, W. F., and F. E. BEAMISH: Analyt. Chemistry **22**, 451 (1950); vgl. diese Z. **132**, 62 (1951). — RUSSELL, J. J., F. E. BEAMISH and J. SEATH: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **9**, 475 (1937). — THIERS, R. E., W. F. GRAYDON and F. E. BEAMISH: Analyt. Chemistry **20**, 831 (1948).

[4] Vgl. W. J. ALLAN and F. E. BEAMISH: Analyt. Chemistry **24**, 1608 (1952); vgl. diese Z. **140**, 386 (1953).

[5] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 22—33. Univ. Minneapolis, Minn. (USA).

photometrische oder potentiometrische Messung der Reaktionsgeschwindigkeit der durch Osmium katalysierten Reaktion zwischen Ce^{IV} und As^{III} bestimmt werden. Man extrahiert das zu bestimmende Osmium als OsO_4 mit Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff, schüttelt diesen Extrakt mit einer schwefelsauren As^{III}-Lösung und bringt so das Os in die wäßrige Phase. Nun gibt man Cer(IV)-ammoniumsulfatlösung dazu und bestimmt die Reaktionsgeschwindigkeit. Ruthenium stört und muß vor der Extraktion mit Eisen(II)-ammoniumsulfat und Salpetersäure nicht extrahierbar gemacht werden. J^-, welches ebenfalls stört, wird mit Silbersulfat gefällt. In Proben, die 0,025—0,5 μg Os enthalten, kann man dieses auf $\pm$ 10% genau bestimmen. — *Ausführung.* Die Untersuchungslösung soll schwefelsauer und halogenfrei sein. Man gibt 2—3 ml 85%ige Phosphorsäure und dann tropfenweise 5%ige $KMnO_4$-Lösung dazu, bis die Rosafärbung bestehen bleibt. Jetzt gibt man 25 mg Eisen(II)-ammoniumsulfat dazu, macht 5—6 n salpetersauer, kühlt auf 20—25° C ab und schüttelt 2 min mit 10 ml $CHCl_3$ oder CCl_4 in einem Scheidetrichter. Man wiederholt die Extraktion zweimal, schüttelt die organischen Phasen mit ein paar ml 2 n Salpetersäure und bringt die vereinigten organischen Phasen in einen Jodzahlkolben. Hier fügt man 5 ml schwefelsaure As^{III}-Lösung (500 ml 0,10 n Arsenitlösung + 250 ml 6 n Schwefelsäure auf 1 Liter verdünnt) hinzu, schüttelt 10 min, trennt die organische Phase ab, gibt zur wäßrigen Phase 1 mg Ag_2SO_4, entnimmt ihr 4,00 ml und bringt diese zur photometrischen oder potentiometrischen Messung. — *a) Photometrisch.* 4 ml der vorbereiteten Lösung werden in einem 10 ml-Becher stark gerührt. Man gibt 1,00 ml Cer(IV)-ammoniumsulfatlösung [70 g Cer(IV)-ammoniumsulfatdihydrat in 250 ml Wasser 55 ml konz. Schwefelsäure gelöst, und auf 1 Liter verdünnt] dazu, beginnt im gleichen Augenblick mit der Zeitmessung mit einer Stoppuhr und mißt nun in einer 1 cm-Zelle bei 340 mμ die Zeit bis zum Erreichen einer 40%igen Absorption. Hierbei muß die Temperatur auf $\pm$ 1° C konstant gehalten werden, um den Fehler nicht über 5% ansteigen zu lassen. — *b) Potentiometrisch.* Man bringt 4 ml der vorbereiteten Lösung in ein 10 ml-Becherglas im Thermostaten, stellt eine Platindrahtelektrode und eine zu einer Kalomelelektrode führende KNO_3-Salzbrücke hinein und gibt unter Rühren 1,00 ml der Cer(IV)-ammoniumsulfatlösung dazu. Wiederum beginnt man im gleichen Augenblick mit der Zeitmessung; als Endpunkt nimmt man den Augenblick, bei dem das Potential der Pt-Elektrode 0,75 Volt gegen die Kalomelelektrode erreicht. — Der Osmiumgehalt kann dann auf unter gleichen Bedingungen hergestellten Eichkurven abgelesen werden. K. Brodersen.

III. Chemische Analyse organischer Stoffe.

Literatur. H. Lieb und W. Schöniger: *Manuel pratique de préparations organiques avec de petites quantités de substances.* Ins Französische übersetzt von R. Specklin. XI, 181 Seiten mit 52 Abbildungen. Verlag Masson & Cie, Paris 1953.

Zunächst werden die Mikromethoden zur Filtration, Trocknung, Isolierung, Reinigung usw. sowie zum Nachweis organischer Verbindungen zusammenfassend dargestellt, anschließend wird eine Übersicht über die benötigten Materialien und Lösungsmittel gegeben. Darauf wird die Darstellung zahlreicher organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen beschrieben, bei der vorwiegend dem Vorgehen von Gattermann-Wieland gefolgt wird. Die Beschreibung der einzelnen Versuche ist klar und übersichtlich, der Druck und die Ausstattung des Buches sind gut. Es wird daher gerne benutzt werden. Es sei dabei erwähnt, daß das Buch bereits 1950 deutschsprachig in Wien unter dem Titel: „Anleitung zur Darstellung organischer Präparate mit kleinen Substanzmengen" erschienen ist. A. Gehring.

1. Elementaranalyse.

Für die Mikrobestimmung von aktivem Wasserstoff in organischen Verbindungen verwenden D. Subba Rao, G. D. Shah und V. S. Pansare[1] eine Modifikation des Apparates von H. Roth[2] für die Bestimmung nach Zerewitinoff. In dem modifizierten Apparat, der in der Originalarbeit abgebildet ist, wird der störende Einfluß von im Lösungsmittel und im Apparat etwa vorhandenen Feuchtigkeitsspuren vermieden. H. Kurtenacker.

Zum Mikronachweis von Kohlenstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Fluor, Chlor, Brom, Jod und Schwefel in organischen Verbindungen hat G. Widmark[3] die Methode von I. L. Lassaigne[4] modifiziert, wobei alle Elemente in Gegenwart der andern (mit Ausnahme von P in Gegenwart von As) nachgewiesen werden können und der Nachweis des einen Elementes die Empfindlichkeit des Nachweises des andern Elementes nicht herabsetzt. — *Ausführung.* 1—5 mg Substanz werden in einer kleinen zugeschmolzenen Ampulle mit Natriumdraht bei 500—590° C verbrannt, darauf wird die Ampulle an beiden Seiten geöffnet und in einem Reagensglas (75 × 10 mm) mit 0,5 ml Wasser übergossen. Auf das Reagensglas wird sofort mittels Gummistopfen ein mit Silicagel beschicktes Rohr aufgesetzt, in dem eine Schicht von 1 cm Dicke mit Bleiacetat, die nächste mit Silbernitrat imprägniert ist. Die Arsine geben beim vorsichtigen Erwärmen (nicht Kochen!) eine schwarze Zone mit einer gelben Spitze in der Silbernitratschicht, Phosphine zeigen sich durch eine braunschwarze Zone an. Nach Entfernen des Rohres wird der Inhalt des Reagensglases 3 min gekocht. Auf Sulfid wird geprüft, indem man eine Spur der Lösung entnimmt und mit einem kleinen Tropfen einer Nitroprussidnatriumlösung zusammenbringt. Zur Lösung im Reagensglas gibt man 5 Tropfen Schwefelsäure (1:3) und verschließt das Reagensglas sofort mit Blausäure-Reaktionspapier (hergestellt durch Auftragen von halbgesättigter Ferrosulfatlösung und anschließend von 3 n Natronlauge, bei 70° C getrocknet). Dann wird das Reagensglas erhitzt. H_2S gibt schwarze Flecken. Nach 5 min Kochen überführt man das Papier in ein anderes Reagensglas und erwärmt mit verdünnter Schwefelsäure. Eisensulfid und -hydroxyd lösen sich und es bildet sich bei Anwesenheit von Blausäure Berliner Blau. Die Anwesenheit von C wird am Auftreten elementaren Kohlenstoffs erkannt. Nach Entfernen der kohligen Rückstände durch Zentrifugieren, fällt man die Halogenide mit 0,5 m Silbernitratlösung, zieht die darüberstehende Lösung ab und bringt das AgCl mit 4 Tropfen 2 n Ammoniak in Lösung. Nach Zentrifugieren zieht man die ammoniakalische Lösung ab und säuert zum Nachweis von AgCl mit HNO_3 an. Das verbleibende Unlösliche wird im Reagensglas getrocknet. Diesen Rückstand mischt man mit gepulvertem PbO_2 und feuchtet die Mischung mit ungefähr 20 μl Schwefelsäure (1:3) an. In dem gleichen Reagensglas befestigt man nun an gegenüberliegenden Wänden, 1,5 cm über dem Niederschlag, ein Fluoresceinpapier und ein Stärkepapier. Das bei vorsichtigem Erhitzen freigemachte Brom färbt das Fluoresceinpapier rot. Bei weiterem Erhitzen wird Jod freigemacht, welches das Stärkepapier blau färbt. Zum Nachweis von Fluor dampft man 3 Tropfen der ursprünglichen, noch alkalischen Lösung in einem Reagensglas zur Trockne. Dann gibt man vorsichtig 5 Tropfen konz. Schwefelsäure in das völlig trockene Glas und setzt ein Rohr auf, das am unteren Ende feuchte Glaswolle enthält. Man erhitzt einige Minuten auf 140° C, entfernt dann das Rohr und preßt das an der Glaswolle anhaftende Wasser auf ein Zirkon-Alizarinpapier. Bei Anwesenheit von Fluor wird

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 81—84. Nation. Chem. Lab. of India, Poona.
[2] Mikrochem. **11**, 140 (1932); vgl. diese Z. **96**, 362 (1934).
[3] Acta chem. scand. (Copenh.) **7**, 1395—1406 (1953). Univ. Stockholm.
[4] C. R. Acad. Sci. (Paris) **16**, 387 (1843).

der Farblack zerstört und man erhält einen gelben Fleck. Die nach dieser Methode getesteten organischen Verbindungen sind angeführt und die dabei gemachten Erfahrungen werden besprochen. L. Acker.

Sauerstoff. V. A. Campanile, J. H. Badley, E. D. Peters, E. J. Agazzi und F. R. Brooks[1] beschreiben eine Verbesserung der Apparatur für das Bestimmungsverfahren nach Schütze-Unterzaucher. Das gebildete Kohlenmonoxyd muß vor seiner Einwirkung auf Jodpentoxyd durch ein Rohr strömen, das durch eine erhitzte Palladiumfolie verschlossen ist, so daß der Wasserstoff entfernt wird, welcher sonst ebenfalls Jod aus dem Jodpentoxyd freimachen kann. Als inertes Gas wird Stickstoff in die Apparatur gebracht. Der N_2-Strom wird geteilt. Ein Teil strömt direkt zu dem Rohr, das die Palladiumfolie umgibt, und trägt den hindurchdiffundierten Wasserstoff mit fort. Der andere Teil wird durch Kupfer von Sauerstoff befreit und dient als Trägergas. Er tritt in das beheizte Reaktionsrohr, passiert eine Kühlfalle und das durch die erhitzte Palladiumfolie abgeschlossene Rohr und führt das so gereinigte CO in das Jodpentoxyd und das Jodadsorptionsgefäß. Das in Freiheit gesetzte Jod wird mit Thiosulfatlösung titriert. Der Blindwert der Apparatur muß bestimmt werden. Die Ergebnisse der Analysen von verschiedenen organischen Verbindungen zeigen gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Allerdings werden bei sauerstofffreien, wasserstoffreichen Verbindungen geringe Mengen, 0,02—0,1% Sauerstoff vorgetäuscht. Offensichtlich war in diesen Fällen der Wasserstoff nicht vollständig wegdiffundiert. Halogen-, Schwefel- und phosphorhaltige Verbindungen können durch Pyrolyse Gase bilden, die auch mit Jodpentoxyd reagieren. Diese werden aber in hinreichendem Maße durch die Kühlfalle unschädlich gemacht. Barbara Grüttner.

Für die Semimikrobestimmung von Sauerstoff in organischen Substanzen nach Unterzaucher haben R. D. Hinkel und R. Raymond[2] ebenfalls versucht, den störenden Einfluß des durch Pyrolyse entstandenen Wasserstoffs auszuschalten. Das gebildete CO wird zu CO_2 oxydiert und anschließend bestimmt. Die Apparatur wurde verbessert, so daß Proben von 15—350 mg mit 0,05—50% Sauerstoff in 35—45 min analysiert werden können. Das bei der Pyrolyse bei 1120° C entstehende Kohlenmonoxyd wird in dem mit Jodpentoxyd beschickten und mit Methylcellosolvedampf beheizten Rohr zu CO_2 oxydiert. Dieses fängt man in einem Absorber, der mit 0,05 n Natronlauge in gemessener überschüssiger Menge beschickt ist, auf. Nach Beendigung der Reaktion fügt man zu der Absorptionsflüssigkeit 5 ml Aceton und 10 ml 10%ige Bariumchloridlösung, wartet 1—2 min die vollständige Fällung des Bariumcarbonats ab und titriert dann mit 0,025 n Salzsäure zurück. Besonders gereinigter Stickstoff dient als Trägergas. Die Arbeit enthält Skizzen und genaue Angaben über die Gesamtapparatur und die Einzelteile. Die Ergebnisse der Sauerstoffbestimmungen an zahlreichen Substanzen sind bis auf wenige Ausnahmen gut, die Fehler liegen innerhalb ± 1%. Substanzen mit Sauerstoffgehalt unter 0,05% können dergestalt nicht mehr genau bestimmt werden. Es wird der Einfluß anderer Elemente wie Stickstoff, Halogene und Schwefel in den zu analysierenden Substanzen untersucht. Schwefel kann störend wirken; dies macht sich z. B. bei der Analyse des Cystins bemerkbar. Ferner wird über den Einfluß des Gefäßmaterials, die Blindwertbestimmung und andere Einzelheiten ausführlich berichtet. H. Freytag.

---

[1] Analyt. Chemistry **23**, 1421—1426 (1951). Shell Development Co. Emeryville, Calif. (USA).

[2] Analyt. Chemistry **25**, 470—479 (1953). Bureau of Mines, Bruceton, Pa.

Bei der Mikroschwefelbestimmung in organischen Substanzen nach M. Zimmermann[1] ersetzt P. Monand[2] die visuelle jodometrische Titration durch die Titration zum Dead-stop-Endpunkt[3]. Das Verfahren von Zimmermann besteht darin, daß man den organischen Schwefel durch Erhitzen mit metallischem Kalium in Sulfid überführt, dieses mit Säure zersetzt, den entwickelten Schwefelwasserstoff in Cadmiumacetatlösung auffängt, das Cadmiumsulfid mit überschüssiger Jodat-Jodidlösung umsetzt und den unverbrauchten Jodrest mit Thiosulfatlösung und Stärke als Indicator zurücktitriert. Die genaue Festlegung des Jodstärkeendpunktes bereitet gewisse Schwierigkeiten, so daß individuelle Titrationsfehler vorkommen. Das Dead-stop-Verfahren wird vom Verf. verbessert und nahezu automatisch gestaltet, indem an Stelle des Akkumulators als Stromquelle und des Galvanometers als Anzeigeinstrument elektrische Verstärker, magisches Auge usw. treten. Die Empfindlichkeit wird gleichzeitig so gesteigert, daß schon die Zugabe von 0,002 ml 0,02 n Thiosulfatlösung durch den Meßapparat deutlich angezeigt wird. Bei Schwefelbestimmungen in Verbindungen mit 12—53% S ergaben sich auf wenige hundertstel Prozent reproduzierbare Werte, die gegenüber den Sollwerten meist um etwa 0,1—0,2% zu hoch liegen. Die neue Modifikation des Dead-stop-Verfahrens ist in der Originalarbeit beschrieben und durch ein Schaltschema erläutert. H. Kurtenacker.

2. Qualitative und quantitative Analyse.

Die Anwendung physikalischer Methoden zur Analyse funktioneller Gruppen organischer Verbindungen bespricht P. Rumpf[4] an Hand einer ausgewählten Anzahl Publikationen, insbesondere von 1947—1951, ohne auf Einzelheiten einzugehen. H. Freytag.

Zur quantitativen Bestimmung von Diacetylen (Dia) und Monovinylacetylen (Mova) überführen R. Krüger und Therese Gössl[5] die Acetylene in Dimethylglyoxim und bestimmen dieses dann mit Nickelsalz. Der Gehalt an Dia in 40—50 ml Gasgemisch wird in spezifischer Reaktion mit 10 ml Glykol (als Katalysator: 1 g Quecksilberoxyd, 0,1 g Trichloressigsäure, 2 ml Borfluorid-Essigsäure und zur Erleichterung der späteren Reduktion des Quecksilbers 1 g Chloralhydrat) und 20 ml 10%iger wäßriger Hydroxylammoniumchloridlösung in Dimethylglyoxim übergeführt. Dabei wird Quecksilber, das später bei der Fällung des Nickeldimethylglyoxims stört, gleichzeitig reduziert. Mit 10 ml 20%iger Nickelacetatlösung fällt man Nickeldimethylglyoxim aus, das nach dem Trocknen gewogen wird und dann mit 50%igem warmem Methanol wieder gelöst wird. Der Rückstand (mitgefällte Quecksilberverbindungen) wird getrocknet und zurückgewogen. Bei einem Dia-Gehalt von unter 2% oxydiert man das Nickel nach der Ausfällung und Extraktion des Nickeldimethylglyoxims mit Brom und bestimmt es dann colorimetrisch als Dimethylglyoxim des vierwertigen Nickels. Größere Mengen an Acetylen im Ausgangsgas stören, ferner ist es nötig, eine Korrektur für die Löslichkeit des Nickel-

[1] Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta **31**, 16 (1943); **35**, 80 (1950); vgl. diese Z. **132**, 300 (1951).

[2] Bull. Soc. chim. France **1953**, 1063—1065. Soc. de St. Gobain et Cirey, Centre de Recherches d'Antony.

[3] Foulk, C. W., and A. T. Bawden: J. Amer. chem. Soc. **48**, 2045 (1926); vgl. diese Z. **86**, 260 (1931).

[4] Chim. analytique **35**, 153—156 (1953). Lab. C. N. R. S., Bellevue/Seine-et-Oise (Frankreich).

[5] Angew. Chem. **65**, 557—560 (1953). Chem. Werke Hüls, Marl/Rhld.

dimethylglyoxims unter den gegebenen Bedingungen anzubringen. Zur Bestimmung von Monovinylacetylen werden 20—40 ml Gas mit Hilfe von 2 g Quecksilberoxyd oder Sulfat in 4 ml konz. Schwefelsäure und 10 ml Wasser zu Diacetyl oxydiert und mit 2 g Hydroxylammoniumchlorid zu Dimethylglyoxim umgesetzt, das dann mit Nickelacetat gefällt wird. Beide Bestimmungen können auch kombiniert werden, so daß der Gesamtgehalt eines Gases an Dia und Mova ermittelt werden kann. Auch die Bestimmung von Mova wird durch Acetylen gestört. Durch Kondensation des Gasgemisches und Abpumpen von Acetylen kann Mova angereichert werden. Die Störung durch Acetylen bei der Bestimmung von Dia kann durch Adsorption des Gases an Kieselgel bei — 80° C und anschließender Desorption mit Methanol umgangen werden. Die genauen Arbeitsvorschriften möge man im Original nachlesen. Barbara Grüttner.

Der gasvolumetrischen Bestimmung von Aldehyden und Ketonen nach A. P. Terentev und K. S. Zabrodina[1] liegt die Phenylhydrazinmethode von H. Strache[2] mit einigen Abänderungen zugrunde. Es wird in Pyridin als Reaktionsmedium gearbeitet. Man versetzt in einem 30—35 ml großen Reaktionskolben 3 ml 5%ige salzsaure Phenylhydrazinlösung mit 4—5 ml Pyridin und trägt die Einwaage mit der Carbonylverbindung ein. Das Gemisch wird 45—30 min auf 80—90 °C erwärmt oder 2—4 Std bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Die Ketone reagieren langsamer als die Aldehyde. Nach beendeter Reaktion werden in den Kolben 10 ml Äther gegeben, der Kolben wird mit einem Korken, durch welchen ein Tropftrichter eingeführt ist, verschlossen. Das mit Wasser gefüllte Ende des Tropftrichters ragt bis zum Boden des Kolbens. Das Ableitungsrohr des Kolbens wird mit einem Azotometer verbunden, das mit 50%igem Alkohol zum Auffangen von Ätherdämpfen gefüllt ist. Man senkt das Niveaugefäß des Azotometers, öffnet den Verbindungshahn und taucht den Kolben in ein mit warmem Wasser gefülltes Glas, um die Luft aus der Vorrichtung zu verdrängen. Das Wasserbad wird entfernt, der Hahn geschlossen und das Azotometer neu gefüllt. Danach wird bei geöffnetem Hahn durch den Tropftrichter in geringen Mengen gesättigte Kupfersalzlösung (Nitrat, Chlorid oder Acetat) eingetropft; der sich entwickelnde Stickstoff wird im Azotometer aufgefangen. Die Zugabe der Kupfersalzlösung wird bis zur Grünfärbung des Gemisches fortgesetzt. Zum Schluß werden 2 ml gesättigte Eisensulfatlösung und 5—7 ml Äther zugegeben, der Kolben wird leicht erwärmt, wodurch die letzten Mengen Stickstoff in das Azotometer verdrängt werden. Der aufgefangene Stickstoff wird wie üblich gemessen. Ein Blindversuch ohne Analysensubstanz wird gleichzeitig durchgeführt. A. Trofimow.

Über die Bildung, Trennung und Identifizierung der 2,4-Dinitrophenylhydrazone von Carbonylverbindungen stellten L. J. Braddock, K. Y. Garlow, L. I. Grim, A. F. Kirkpatrick, S. W. Pease, A. J. Pollard, E. F. Price, T. L. Reissmann, H. A. Rose und M. L. Willard[3] Untersuchungen an, weil in der Literatur strittige Angaben über die physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen mitgeteilt sind. Die Unterschiede sind tatsächlich, wie die Versuche zeigten, auf geometrische Isomerie, Polymorphie, Bildung von Mischkristallen, strukturelle Umlagerungen oder Nebenreaktionen zurückzuführen. Versuchseinzelheiten sind dem Original zu entnehmen. H. Freytag.

[1] Dokl. Akad. Nauk SSSR, N. S. **92**, 1181—1184 (1953) [Russisch]. Staatl. Lomonossov-Univ., Moskau.

[2] Mh. Chem. **12**, 524 (1891), vgl. diese Z. **31**, 573 (1892).

[3] Analyt. Chemistry **25**, 301—306 (1953). Pennsylvania St. Coll., State College, Pa. (USA).

Die Methode der Analyse von α-Halogendialkyl- und α-Äthylaryläthern nach M. F. Šostakovskij und A. V. Bogdanova[1] beruht auf der schnellen Hydrolysierbarkeit dieser Verbindungen bei Zimmertemperatur im Überschuß von Wasser. Hierbei entstehen Acetaldehyd, Halogenwasserstoff und der entsprechende Alkohol. Als qualitative Reaktion auf Acetaldehyd dient der Farbumschlag von Fuchsinschwefelsäure von rot nach violett. *Zur quantitativen Bestimmung von Halogenwasserstoff* bringt man in einen mit Glasstopfen versehenen Kolben 25 ml Wasser und eine Ampulle mit der zu untersuchenden Substanz, zerbricht die Ampulle im Wasser und titriert nach Mischen mit 0,1 n Natronlauge in Gegenwart von Methylorange. — Man kann auch das Halogen-Ion argentometrisch bestimmen, indem man in einem Kolben 20 ml Wasser, 25 ml 0,1 n Silbernitratlösung und eine Ampulle mit der Einwaage der Analysensubstanz bringt. Die Ampulle wird zerbrochen und nach Mischen der Überschuß von Silbernitrat mit 0,1 n Kaliumrhodanidlösung in Gegenwart von Eisen(III)-salzlösung als Indicator zurücktitriert. — *Zur Bestimmung von Acetaldehyd* bringt man in einen Kolben 20 ml Wasser, 25 ml 0,2 n Natriumhydrogensulfitlösung und die Einwaage der Analysensubstanz. Das Gemisch wird 15 min geschüttelt und nach weiteren 15 min wird der Hydrogensulfitüberschuß mit 0,1 n Jodlösung zurücktitriert. Alle drei Methoden geben untereinander gut übereinstimmende Werte. A. Trofimow.

Zur Identifizierung von Dialkylsulfiden eignet sich nach einer vorläufigen Mitteilung von M. Jurečeк, M. Večeřa und J. Gasparič[2] die Umsetzung mit *p-Bromphenacylbromid*. Man erhitzt 0,03 Mole Diäthylsulfid oder Di-n-butylsulfid mit 0,03 Molen p-Bromphenylacylbromid und 30 ml Methanol 1 Std unter Rückfluß auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen kristallisieren die Reaktionsprodukte aus, und zwar das Diäthyl-p-bromphenacylsulfoniumbromid in weißen Nadeln, Schmelzpunkt 114° C, das Di-n-butyl-p-bromphenacylsulfoniumbromid in feinen Nadeln, Schmelzpunkt 96—96,5° C. Durch Erhitzen der wäßrigen Lösungen mit überschüssiger $NaClO_4$-Lösung erhält man die entsprechenden Perchlorate, die ebenfalls gut kristallisieren (in Nadeln) und scharf schmelzen (bei 172° C bzw. 128° C). — Es wurden auch Additionsprodukte der Dialkylsulfide mit anderen Reagenzien hergestellt, die sich aber zur Identifizierung als weniger geeignet erwiesen.
H. Kurtenacker.

Eine Reaktion zum Nachweis von primären, sekundären und tertiären Aminen mit geschmolzenem Kaliumrhodanid beschreiben F. Feigl und H. E. Feigl[3]. Erhitzt man ein trockenes Ammoniumsalz (Chlorid, Sulfat, Nitrat usw.) oder ein Salz eines aliphatischen oder aromatischen Amins mit KSCN auf 200—300° C, so entwickelt sich sofort Schwefelwasserstoff, der mit Bleipapier nachgewiesen werden kann. Der Mechanismus der Reaktion wird besprochen. Bei der unten angegebenen Arbeitsweise können 15—50 μg eines Amins erkannt werden. Cyclische Stickstoffbasen (Pyridin, Chinolin, Acridin usw.) geben erst in Mengen über 2000 μg eine schwache H_2S-Entwicklung. Bei Anwendung der Reaktion zum Aminnachweis müssen wasserabspaltende Verbindungen (Kohlenhydrate, Tannin usw.) und natürlich auch Ammoniumsalze abwesend sein. Man verwendet deshalb zweckmäßig die Lösungen der Amine in organischen Lösungsmitteln. — *Ausführung.* Man verdampft 1 Tr. der Aminlösung in Äther, Chloroform oder dergleichen mit 1 Tr. Salzsäure (1:10) in einer Mikroproberöhre zur Trockne und erhitzt auf 110° C.

[1] Ž. anal. Chim. 8, 231—234 (1953) [Russisch]. Akad. d. Wiss., Moskau (UdSSR).

[2] Chem. Listy 47, 1410—1411 (1953) [Tschechisch]. I. Chem. Hochschule, Pardubice, und Forschungsinst. für organ. Synthesen, Pardubice-Rybitví.

[3] Mikrochim. Acta (Wien) 1954, 85—89. Lab. da Produçáo Mineral, Minist. da Agricult., Rio de Janeiro (Brasilien).

Hierauf mischt man mit einem Überschuß an bei 110° C getrocknetem Kaliumrhodanid, erhitzt im Ölbad auf etwa 200—250° C und hält gleichzeitig über die Öffnung der Proberöhre ein befeuchtetes Stück Bleiacetatpapier. Anwesendes Amin wird durch Schwarzfärbung des Papiers angezeigt. H. KURTENACKER.

Als quantitatives Reagens für die Bestimmung primärer und sekundärer Amine neben tertiären Aminen eignet sich nach Versuchen von F. C. MCINTIRE, L. M. CLEMENTS und M. SPROULL[1] das schon früher[2] für die Bestimmung von Histamin empfohlene *1-Fluor-2,4-Dinitrobenzol*. Das Bestimmungsverfahren besteht darin, daß man das Amin mit 1-Fluor-2,4-Dinitrobenzol reagieren läßt, den Reagensüberschuß in 2,4-Dinitrobenzol überführt und dieses von dem 2,4-Dinitrophenylamin trennt. Die Bestimmung des letzten erfolgt durch Messung der Lichtabsorption, die eine lineare Funktion der Menge des anwesenden Amins ist. Das Verfahren gibt bei zahlreichen primären und sekundären Aminen gute Resultate, bei einigen sekundären Aminen (Diisopropylamin, Dicyclohexylamin) unterbleibt die Umsetzung mit dem Reagens infolge sterischer Hinderung. Alle Dinitrophenylderivate der primären Amine [mit Ausnahme von Äthanolamin (350 mμ)] haben Absorptionsmaxima im Bereich von 325—335 mμ, alle Derivate der sekundären Amine [ausgenommen Dibenzylamin (340—345 mμ)] im Bereich von 350—360 mμ. Das Bestimmungsverfahren ist zum Unterschied von anderen Verfahren auch für die Bestimmung sehr leicht wasserlöslicher Amine (Äthanolamin) geeignet. 0,1 μMol eines Amins kann noch quantitativ bestimmt werden. — *Ausführung.* Man mischt in einer Glasstöpselflasche 0,1 ml der wäßrigen Aminlösung (10—100 μg Amin enthaltend) mit 0,05 ml 1,2 Vol%iger Reagenslösung in Alkohol und 0,1 ml 0,1 n $NaHCO_3$-Lösung. Nach 20 min langem Erhitzen im Wasserbad von 60° C fügt man 0,4 ml 0,2 n NaOH-Lösung in Dioxan zu, setzt das Erhitzen 60 min fort, verdünnt mit Wasser auf 10 ml und extrahiert mit 10 ml Cyclohexan (bei sehr leicht wasserlöslichen Aminen mit s-Tetrachloräthan). Die optische Dichte der organischen Phase wird bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums gegen Cyclohexan bzw. s-Tetrachloräthan gemessen. H. KURTENACKER.

Zur Identifizierung der Aminosäuren schlagen A. LACOURT, GH. SOMMEREYNS, C. FRANCOTTE und N. DELANDE[3] die Bestimmung zweier physikalischer Konstanten, nämlich der eutektischen Temperatur und des Brechungsindexes, vor. Der Schmelzpunkt der reinen Aminosäuren ist nicht genau festzustellen, dagegen erfolgt der Beginn des eutektischen Schmelzens scharf und ist gut reproduzierbar. Die Bestimmungen geschehen im Polarisationsmikroskop (auf ± 1° C genau) oder auf dem KOFLER-Block (auf 0,5° C genau). Die Eutektika können nicht nach der üblichen Kontaktmethode untersucht werden, da die Aminosäuren nicht unzersetzt schmelzen. Man zerkleinert vielmehr die Bestandteile sehr fein und mischt sie innig, oder man mischt die wäßrigen oder alkoholischen Lösungen der Partner, verdampft bei niedriger Temperatur und untersucht den zerkleinerten Rückstand. Die Versuche der Verf. erstrecken sich auf 12 Aminosäuren, nämlich *Glycin*, *β-Alanin*, *ε-Aminocapronsäure*, *dl-Valin*, *dl-Norvalin*, *dl-Leucin*, *dl-Isoleucin*, *dl-Norleucin*, *dl-Asparaginsäure*, *Glutaminsäure*, *dl-β-Phenylalanin*, *l-Tyrosin*. In Tabellen sind die Schmelzpunkte der binären Eutektika der Aminosäuren untereinander, ferner mit zweibasischen Säuren, mit verschiedenen Zuckern, Phenolen

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1757—1758 (1953). Abbott. Lab., North Chicago, Ill. (USA).

[2] MCINTIRE, F. C., F. B. WHITE and M. SPROULL: Arch. Biochemistry. **29**, 376 (1950). — MCINTIRE, F. C.: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **41**, 277 (1952); vgl. diese Z. **139**, 392 (1953).

[3] Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 305—331. Freie Univ. Brüssel; vgl. auch GH. SOMMEREYNS, Mikrochim. Acta (Wien) **1953**, 332—344.

und stickstoffhaltigen Verbindungen zusammengestellt. Eine besondere ausführliche Tabelle enthält die zur Identifikation der 12 Aminosäuren empfohlenen entektischen Mischungen. Die *Brechungsindices* wurden nach der Immersionsmethode unter Verwendung der BECKEschen Linien bestimmt. Die Brechungszahlen der 12 Aminosäuren sind ebenfalls in Tabellen wiedergegeben.

H. KURTENACKER.

Zur Bestimmung von Resorcin neben Phenol kann nach C. STAINIER und J. BOSLY[1] die *Farbreaktion mit Jodsäure* dienen. Resorcin gibt mit Jodsäure eine orangegelbe Färbung, die auf Zusatz von Natriumacetat in Violett übergeht. Die Farbintensität steigt mit der Menge Reagens, bei einem zu großen Überschuß trübt sich die Lösung. Unter sonst gleichen Bedingungen wird bei Anwendung von 2 mg Resorcin in 30 min das Maximum der Färbung erreicht. Das BEERsche Gesetz ist sowohl für die orangegelbe als auch für die beständigere violette Lösung erfüllt. Phenol reagiert ebenfalls mit Jodsäure unter Gelbfärbung, die aber viel schwächer ist als die mit Resorcin erhaltene Farbe. Bei Zusatz von Natriumacetat wird die Lösung nicht violett, vielmehr verstärkt sich die gelbe Farbe allmählich. Bei Phenolmengen, die kleiner oder gleich sind der Menge Resorcin (höchstens 0,5 mg), wird dessen Bestimmung nicht beeinträchtigt. Größere Phenolmengen veranlassen zu hohe Werte für Resorcin. — Versuche, die Farbreaktion mit Aminopyrimidin zur Bestimmung von Resorcin zu verwenden, führten nicht zu einem brauchbaren Ergebnis. — *Bestimmung mit Jodsäure.* Man versetzt 5 ml einer wäßrigen Lösung, die 0,5 — 2 mg Resorcin enthält, mit 5 ml 15%iger Lösung von Jodsäure und mißt nach 30 min die Farbe in 1 cm-Küvetten im PULFRICH-Photometer unter Verwendung des Filters S 47 gegen Wasser. Man kann auch nach dem 30 min langen Stehen mit 5 ml 20%iger Natriumacetatlösung versetzen und dann mit Filter S 50 messen. In 2 cm-Küvetten können noch 0,125 mg Resorcin bestimmt werden. Bei Anwendung eines Spektrophotometers mißt man bei 515 mμ (Absorptionsmaximum). — In einem *Gemisch, das Salicylsäure, Benzocain, Resorcin* und *Phenol* in Glycerin gelöst enthält, trennt man zunächst von der Salicylsäure, indem man die mit Hydrogencarbonat alkalisch gemachte Lösung erschöpfend mit Äthyläther extrahiert. Die mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete ätherische Phase wird hierauf wiederholt mit Natronlauge (zunächst 1 n, schließlich 0,01 n Lösung) ausgeschüttelt. Benzocain bleibt im Äther, die alkalische Lösung wird sofort mit Schwefelsäure angesäuert. In einem Teil dieser Lösung bestimmt man die Summe Resorcin + Phenol bromometrisch, in einem anderen Teil Resorcin allein wie angegeben.

H. KURTENACKER.

IV. Spezielle analytische Methoden.

1. Auf Lebensmittel und Gesundheitspflege bezügliche.

Bei dem Nachweis von Hexachlorcyclohexan in Gemüse nach J. F. REITH[2] wird in geringer Abänderung des Verfahrens von M. S. SCHECHTER und I. HORNSTEIN[3] folgendermaßen verfahren: 50 g des gut zerkleinerten Materials verrührt man in einem Becherglas 5 min lang mit 100 ml Äther und wiederholt die Behandlung noch zweimal mit je 50 ml Äther. Die vereinigten Auszüge dampft man bis auf 10 ml ab und läßt dann den Rest in einer Glasschale bei Zimmertemperatur verdunsten. In den 15 ml fassenden Kolben A der Apparatur (Abb. 1) gibt man 1 g Zinkstaub und 2 g Malonsäure, führt den Rückstand aus der Schale mit insgesamt 7 ml Eisessig in den Kolben

[1] J. Pharmac. Belgique, N.S., **8**, 443—448 (1953).

[2] Chem. Weekbl. **49**, 689—692 (1953) [Holländisch]. Rijks-Univ., Utrecht.

[3] Analyt. Chemistry **24**, 544 (1952); vgl. diese Z. **139**, 307 (1953); **140**, 453 (1953).

über und schließt diesen an die Apparatur an. In das Absorptionsrohr B gibt man Glasperlen und 3 ml eines Gemisches aus konzentrierter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure (1 : 1) und erhitzt den Kolben mit einem Mikrobrenner 1 Std lang, wobei das aus Hexachlorcyclohexan gebildete Benzol in das Nitriergefäß übergeführt und dort zu m-Dinitrobenzol nitriert wird. Anschließend gießt man Glasperlen und Flüssigkeit in eine Schale und spült das Nitriergefäß mit 15 ml Wasser nach. Nach Abkühlen gießt man von den Perlen ab und sammelt Säure und Waschwasser in einem Scheidetrichter. Dann schüttelt man mit 15 ml Äther aus, trennt die untere Schicht ab und wäscht den Äther zuerst mit 15 ml Wasser, dann mit 5 ml 0,5 n Natronlauge, 5 ml 0,1 n Natronlauge und schließlich mit 5 ml Wasser. Die Ätherschicht läßt man nach Zugabe von 5 Tropfen Paraffinöl verdampfen. Den Rückstand löst man in 3 ml Methyläthylketon, überführt die Lösung in ein Reagensglas mit Glasstopfen, fügt 1 ml 50%ige Kalilauge zu. Wenn nach 1minutigem kräftigem Schütteln innerhalb 5 min eine violette Farbe in der leichteren Phase auftritt, ist Hexachlorcyclohexan vorhanden gewesen. Die Intensität der Farbe kann man mit Hilfe eines Farbstandards (60 ml 0,25 m Kupfersulfatlösung und 40 ml 0,01 n Kaliumpermanganatlösung) festlegen. L. Acker.

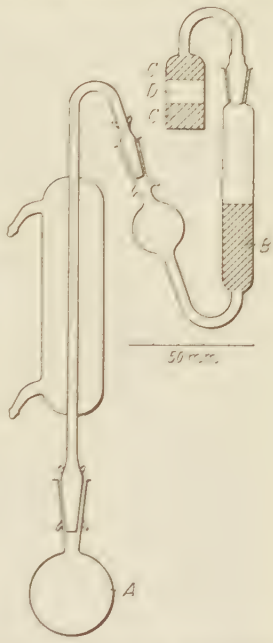


Abb. 1. Apparat zur Bestimmung von Hexachlorcyclohexan nach Reith. *B* Glasperlen, *C* Watte, *D* Natronkalk.

Bromhaltige Konservierungsmittel in alkoholfreien Getränken weisen D. A. A. Mossel und A. S. de Bruin[1] durch einen besonderen Gärtest nach. — 100 ml des Getränkes werden in einem sterilen 500 ml-Erlenmeyer-Kolben durch 10 min langes Schütteln von der etwa vorhandenen Kohlensäure befreit und mit wenigen Tropfen 30%iger wäßriger Kalilauge auf pH 5.4 eingestellt. (Die erforderliche Menge wird vorher durch elektrometrische Titration ermittelt.) Schließlich gibt man 2% eines frisch sterilisierten 12.5%igen Hefeextraktes (Difco) zu und impft mit 1 ml flüssiger Hefe (entsprechend 10^8 Hefezellen). Hierzu benutzt man am besten eine 10%ige Aufschwemmung von Backerhefe in steriler Salzlösung (nur 3 Tage im Kühlschrank haltbar), die 3 mal hintereinander 1 + 9 verdünnt wird. Den Gäransatz bebrütet man bei 24° ± 1° C und mißt nach 36 und 48 Std das gebildete Gasvolumen. Bromhaltige Konservierungsmittel verhindern oder hemmen die Gärung, während bei einer normalen Gärung nach 36 Std 17.5 ml CO_2 gemessen werden können.

Schweflige Säure und Benzoesäure bis zu 100 mg/l kg stören den Test ebenso wenig wie Eosin bis zu einem Br-Gehalt von 50 mg/kg. Der Saft aus Preißelbeeren, Heidelbeeren, roten Johannisbeeren und Citronen enthält Gerbstoffe, größere Mengen Benzoesäure, ätherische Öle oder andere Substanzen, welche eine Gärhemmung bewirken, doch in den Mengen, in denen diese Muttersäfte in den Getränken vorkommen, stören sie die Bestimmung nicht. Die in den Citrusgetränken durch Terpene zu beobachtende Gärhemmung kann durch Zugabe von wenigen Stücken

[1] Analyst (London) **78**, 37—42 (1953). Central Inst. for Nutrition Res., T. N. O. Utrecht, Holland.

gekochter Leber behoben werden. — Die Methode gestattet den Nachweis bromhaltiger Konservierungsmittel mit Sicherheit bis zu 2 mg/kg; Bromäthylacetat kann bis zu 0,5 mg/kg nachgewiesen werden. J. Koch.

2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche Methoden.

Literatur. R. R. McGregor, *Silicones and their Uses.* 1. Auflage, 302 Seiten mit 9 Abbildungen. Verlag McGraw-Hill Book Company, Inc., New York, Toronto, London. Preis Sh. 42/6.

Das vorliegende Buch definiert die Silicone als synthetische Produkte aus Silicium, Sauerstoff und organischen Gruppen, wobei Silicium in genügender Menge anwesend ist, um die Eigenschaften der Verbindung meßbar zu beeinflussen. Im chemischen Teil des Werkes wird die Herstellung der Silicone besprochen. Hauptsächlich handelt das Werk aber von den Eigenschaften der verschiedenen Handelsprodukte, von ihrer Verwendbarkeit in der Industrie, sowie der Kostenfrage. Im ganzen wird das Buch, das sich nach Angabe des Verf. mehr an Kaufleute wendet, auch dem Betriebsmann eine rasche Orientierung ermöglichen. H. Kurtenacker.

Luft. *Eine einfache und schnelle Bestimmung von Selen und Selendioxyd in der Luft* beschreibt A. Berton[1]. Der noch unschädliche Höchstgehalt an diesen giftigen Substanzen liegt bei 0,1 mg/m³ an einem Arbeitstag. Mit Hilfe einer geeigneten Apparatur wird eine bestimmte Menge Luft, etwa 100 Liter, durch ein Filtrierpapier gesaugt. Dieses wird dann mit 5 ml einer konz. Kaliumcyanidlösung zum Sieden erhitzt, wobei sich Se und SeO_2 lösen. Das Filter wird hierauf dreimal mit Wasser gewaschen, die Waschwässer werden mit der Lösung vereinigt (insgesamt etwa 15 ml), dann werden erst 5 ml konz. Salzsäure und anschließend 1 ml einer konz. Natriumsulfitlösung zugegeben. Das bei kurzem Kochen ausfallende rote Se wird durch ein kleines Papierfilter von 1 cm Durchmesser filtriert (Zeichnung im Orig.), mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nachdem das Filter mit etwas Paraffinöl imprägniert oder besser mit einem klaren Celluloselack überzogen wurde, vergleicht man es mit einem solchen bekannter Selenmenge. 5—500 µg Se können so mit einer Genauigkeit von ± 25% bestimmt werden. Exaktere Werte kann man erhalten, wenn man die rot gefärbte Lösung, in welcher das Selen peptisiert wurde, mit Hilfe eines Blaufilters mißt. G. Denk.

Zur Bestimmung von freiem Chlor in der Luft benutzt F. D. Krivoručko[2] die Methode von Menčikov, die auf der Änderung der Farbintensität einer angesäuerten Methylorangelösung beruht. Bei Erniedrigung der Methylorangekonzentration steigt die Empfindlichkeit der Methode; für Chlorkonzentrationen von 0,0003 –0,03 mg Cl gilt das Lambert-Beersche Gesetz, wobei der optimale p_H-Wert 3 ist. Es ist zweckmäßig, mit zwei Standardreihen zu arbeiten. Für die erste Skala, entsprechend einem Chlorgehalt von 0,0003 –0,0042 mg, benutzt man 2 ml 0,000055 n (bezogen auf Chlor) Methylorangelösung. Von 6 Reagensgläsern beschickt man das erste Glas (Kontrollprobe) mit 2 ml Methylorangelösung und 0,1 ml 0,05 n Schwefelsäure, die weiteren mit je 2 ml Methylorangelösung, steigenden Mengen Chlorlösung und je 0,1 ml 0,05 n Schwefelsäure. 1 ml 0,000055 n

[1] Chim. analytique **35**, 91 (1953).

[2] Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1953**, H. 3, 53 –54 [Russisch]. Wiss. sanit. Inst.

Methylorangelösung wird durch 0,0022 mg Chlor entfärbt. Die zweite Standardreihe für einen Chlorgehalt von 0,0015—0,01 mg Cl füllt man je 3 ml 0,000073 n (bezg. auf Chlor) Methylorangelösung in 10 Reagensgläser, wobei in das erste (Kontrollglas) außerdem 0,10 ml 0,05 n Schwefelsäure kommen. 1 ml 0,000073 n Methylorangelösung wird durch 0,0033 mg Chlor entfärbt. Zur Cl_2-Bestimmung in der Luft saugt man durch ein mit 2 ml 0,00005 n Methylorangelösung und 0,1 ml 0,05 n Schwefelsäure gefülltes Absorptionsgefäß nach Richter 5—10 l Luft mit einer Geschwindigkeit von 2,5 l min durch. Die Lösung wird in ein Colorimetrierglaschen übergeführt und mit der ersten Standardskala verglichen. Beim Arbeiten mit 3 ml 0,000073 n Methylorangelösung wird die zweite Standardskala verwendet. Die Methode gestattet die Bestimmung der noch zulässigen Chlorkonzentration in der atmosphärischen Luft (0,03 mg cm³) im Verlauf von 10 min. Die Differenz der einzelnen Bestimmungen beträgt $\pm$ 1,4%.

N. S. Litvinova und N. Ja. Chlopin[1] verwenden *zur Schnellbestimmung des aktiven Chlors in Gegenwart von Chlorwasserstoff* in der Luft von Industrieunternehmungen schwache wäßrige Lösungen von basischem Fuchsin, die durch Chlor entfärbt werden. Man arbeitet zweckmäßig mit 0,0003—0,0005%igen wäßrigen Fuchsinlösungen, denen man zur schnelleren und vollständigeren Reaktion mit dem aktiven Chlor 5 g KBr je Liter zusetzt. Zur Herstellung der Fuchsin-Ausgangslösung löst man 0,1 g basisches Fuchsin in 40 ml Alkohol und verdünnt mit Wasser auf 1 l. Die Abhängigkeit der Farbintensität von der Chlorkonzentration ist nicht linear und unterliegt nicht dem Beerschen Gesetz. Zur Herstellung der Vergleichsskala werden in eine Reihe von Reagensgläsern je 5 ml 0,0005%ige Fuchsinlösung gebracht, mit 15 ml Wasser verdünnt und dann bestimmte Mengen Chlor in Form von Calciumhypochloritlösung, welche in 1 ml 20 μg aktives Chlor enthält, eingetragen. Die alkalische Reaktion von Calciumhypochlorit beeinflußt die Färbung der Fuchsinlösung nicht. Damit die Genauigkeit der Chlorbestimmung durch die Gegenwart von Chlorwasserstoff nicht beeinträchtigt wird, werden vorher zu 100 ml Fuchsinlösung 2 ml 0,01 n Salzsäure zugegeben. Weitere Zugaben von HCl in Mengen von 20—25 μg rufen keine Änderungen der Farbintensität der Lösung hervor. — Die zu untersuchende Luftprobe wird in eine mit Hahn versehene evakuierte Glasflasche eingeleitet. Zur Analyse setzt man mittels eines Gummischlauches an das Ende des Hahnes einen 100 ml-Trichter auf, füllt ihn mit 50 ml Wasser und läßt dieses durch Öffnen des Hahnes in die Flasche fließen. Der Hahn wird geschlossen und die Flasche mit dem Wasser 5 min bis zur vollständigen Absorption von Chlor geschüttelt. Zur Colorimetrierung werden 10 ml Lösung in ein Colorimetrierglaschen, gefüllt mit Fuchsinlösung, gebracht, gemischt und nach 20 min wird die Farbintensität mit der Standardskala verglichen.

Zur Bestimmung von Kohlenwasserstoffen in der atmosphärischen Luft leitet D. P. Senderichina[2] die zu prüfende Luft nach vorhergehender Reinigung von CO_2 über eine glühende Platinspirale. Das bei der Verbrennung der Kohlenwasserstoffe gebildete Kohlendioxyd wird in 0,005 n Bariumhydroxydlösung aufgefangen und der Hydroxydüberschuß mit 0,005 n Salzsäure zurücktitriert. Aus den Versuchsergebnissen ist zu entnehmen, daß bei der Verbrennung die verschiedenen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Benzin, Hexan) zu 80—90% verbrennen. Nach der beschriebenen Methode können noch 0,034 mg C in 1 l Luft bestimmt werden.

[1] Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1953**, H. 4, 45—46 [Russisch]. Sanit.-epidemiolog. Inst., Distrikt von Molotov.

[2] Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1953**, H. 1, 44—46 [Russisch]. Zentr. wissensch. sanit. Inst., Erisman.

Zur Bestimmung von Dämpfen fluororganischer Verbindungen in Luft wird nach E. A. Peregud und B. S. Bojkina[1] die zu untersuchende Substanz im Quarzrohr (50 cm Länge, 6 mm ⌀) bei 900° C zersetzt, das gebildete SiF_4 in je 5 ml destilliertem Wasser in 2 Absorptionsgefäßen aufgefangen und Silicium als blauer Siliciummolybdänkomplex colorimetrisch bestimmt. Die Luftprobe wird mit einer evakuierten Gaspipette oder Flasche entnommen und mit gesättigter Kochsalzlösung in die Verbrennungsapparatur gedrückt. Bei Anwesenheit von HF in der Luft wird die Analysenprobe vor der Verbrennung durch 5%ige Natronlauge geleitet. Zur Bestimmung von Silicium in der wäßrigen Lösung werden die Inhalte der Absorptionsgefäße getrennt in Kolben aus Molybdänglas aufgefüllt. Man fügt zu je 4 ml Analysenlösung im Colorimetriergläschen 1 Tr. 0,1 n Schwefelsäure und 0,1 ml Ammoniummolybdatlösung zu und läßt 5 min nach Umschütteln bis zur Bildung des gelben Siliciummolybdänkomplexes stehen. Es werden dann unter Schütteln je 1 ml 5%ige Weinsäure und je 0,1 ml frisch hergestellte 1%ige wäßrige Ascorbinsäurelösung zugegeben und nach 20 min wird die Intensität der blauen Färbung mit Standardlösungen, hergestellt aus Natriumsilicatlösung mit einem Gehalt von 0,02 mg SiO_2 in 1 ml Lösung, verglichen. Zur Herstellung der Ammoniummolybdatlösung löst man 18,8 g Salz im 250 ml-Meßkolben in Wasser, setzt allmählich 80 ml 10 n Schwefelsäure zu und verdünnt mit Wasser bis zur Marke.

Die summarische Bestimmung aliphatischer Aminoverbindungen in der Luft von Industrieunternehmungen nach O. D. Chalizova und L. S. Čemodanova[2] beruht auf der colorimetrischen Bestimmung des Stickstoffs der Aminogruppe mit Nesslers Reagens nach der Mineralisation mit Schwefelsäure. Neben den Aminoverbindungen wird auch das freie Ammoniak bestimmt. Der Gehalt an Aminoverbindungen errechnet sich aus der Differenz von Gesamtstickstoff und der auf Ammoniak entfallenden Stickstoffmenge. Die zu untersuchende Luft wird mit einer Geschwindigkeit von 60 l/Std durch zwei mit je 10 ml 0,01 n Schwefelsäure gefüllte Absorptionsgefäße geleitet. Die Mineralisation der Proben erfolgt in Reagensgläsern aus hitzebeständigem Glas durch langsames Erhitzen bis zur Entwicklung von SO_3-Nebeln. Die Standardskala wird gleichzeitig mit der Behandlung der Proben hergestellt. Geringste Mengen Ammoniak in der Luft des Laboratoriums beeinflussen die Analysenergebnisse.

Zur Nebeneinanderbestimmung von Terpentin, Benzin und Colophonium in der Luft wird nach T. G. Lipina und A. A. Beljakov[3] die zu untersuchende Luft mit einer Geschwindigkeit von 5—6 l/Std durch Watte, 2 Waschflaschen, gefüllt mit je 10 ml Schwefelsäure (1,84), und 4 Waschflaschen, gefüllt mit je 5 ml 1%iger Kaliumdichromatlösung in Schwefelsäure, geleitet, wobei Colophoniumstaub in der Watte festgehalten wird, Terpentin als Polymerisations- und Oxydationsprodukt in der Schwefelsäure und Benzin im Chromatgemisch absorbiert werden. Zur Bestimmung von *Colophonium* wird das Wattefilter 5 min mit 10 ml Alkohol gekocht und das Filtrat eingedampft. Der Rückstand wird mit 2 ml konz. Salpetersäure fast bis zur Trockene eingedampft, in 5 ml Alkohol, der 1 ml n Natronlauge oder 0,2 ml konz. Ammoniak enthält, gelöst und die gefärbte Lösung colorimetriert. Daneben wird eine Standardskala von 0—0,025—0,05—0,1 usw. bis 1 mg Colophonium in 5 ml alkoholischer Lauge oder Ammoniaklösung hergestellt. Die Empfind-

[1] Ž. anal. Chim. **8**, 178—181 (1953) [Russisch]. Staatl. Inst. Arbeitshyg. u. Berufserkrankungen, Leningrad.

[2] Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1953**, H. 4, 51 [Russisch]. Inst. Arbeitshyg. u. Berufserkrankungen des AMN. (UdSSR).

[3] Gig. i San. (Hyg. u. Sanitätswes.) **1953**, H. 4, 47 [Russisch]. Inst. Arbeitshyg. u. Berufserkrankungen, Gorkij.

lichkeit der Reaktion beträgt 0,025 mg Colophonium in 5 ml Lösung, die Genauigkeit 0,012 mg. Die Standardskala kann 10 Tage unverändert aufbewahrt werden. Die gleiche, jedoch 10mal weniger intensive Reaktion gibt Terpentin. - Das extrahierte *Terpentin* bestimmt man durch Farbvergleich der schwefelsauren Lösung mit einer Standardskala, die in Mengen von 5 ml aus Handelsterpentin oder Terpentin-Colophoniumgemisch in konz. Schwefelsäure hergestellt wird. — Die Bestimmung von *Benzin* erfolgt nach der Methode von Z. P. Kruglikov durch jodometrische Titration nach der Absorption in 1%iger Kaliumdichromatlösung in Schwefelsäure. Hierbei entspricht 1 ml 0,05 n Natriumthiosulfatlösung 0,18 mg Benzin. Ein geringer Teil der Benzindämpfe wird von der Schwefelsäure aufgenommen, während bis zu 82,6% einschließlich der zwischen 80—90 °C siedenden Fraktion von Chromatgemisch absorbiert werden. Die Absorption des Benzins wird nicht höher, wenn man die Anzahl der Chromatgefäße vermehrt. A. Trofimow.

Die Trennung der Ameisensäure von Formaldehyd *in sulfithaltigen Abwässern* wird nach L. Ahlén und O. Samuelson[1] nach Fällung des Sulfits als Bariumsulfit mit Hilfe der Ionenaustauschmethode durchgeführt. Die Bestimmung der Ameisensäure erfolgt schließlich mit Quecksilber(II)-chlorid. Die Fällung des Sulfits erfolgt bei einem p_H-Wert von 10, wo noch keine Störungen durch Auftreten einer Cannizzaro-Reaktion des Formaldehyds auftreten. *Ausführung.* Man bringt die Lösung mit 0,1 n Natronlauge auf einen p_H-Wert von 10, erhitzt auf 60° C und gibt einen kleinen Überschuß an 0,5 m Bariumchloridlösung hinzu, läßt ½ Std bei 60° C stehen, fügt soviel Natronlauge zu, daß der p_H-Wert erhalten bleibt und filtriert dann. Nach dem Waschen mit wenig heißem Wasser läßt man das abgekühlte Filtrat durch eine Säule mit dem Anionenaustauscher Amberlite IRA-400, Korngröße 0,12—0,30 mm laufen. Der Harzaustauscher wurde vorher mit 400 ml 1 m Natriumacetat behandelt und mit Wasser gewaschen. Für Mengen von 5—30 mg Ameisensäure ist eine Säule von 180 mm Länge und 10 mm Durchmesser ausreichend, falls nicht mehr als 8 ml Bariumchloridlösung gebraucht wurden. Man wäscht die Säule mit 200 ml Wasser, eluiert dann die Ameisensäure mit 40 ml 0,5 m Natriumcarbonatlösung und wäscht mit 40 ml Wasser nach. Man neutralisiert das Eluat mit 2 n Salzsäure gegen Methylorange, das entstehende CO_2 wird durch heftiges Schütteln entfernt. Nach Zusatz von 3 g Natriumacetat und 25 ml 5%iger Quecksilberchloridlösung (weitere 3 ml für je 10 mg Ameisensäure, die über der Menge von 50 mg hinaus vorhanden sind) erhitzt man 2 Std auf dem Wasserdampfbad, filtriert durch Glasfiltertiegel und wäscht mit Wasser und dann mit Alkohol. Man trocknet 1 Std bei 100° C und multipliziert die Auswaage mit 0,0975 um den Gehalt an Ameisensäure zu erhalten. Der maximale Fehler beträgt 1,4%. Barbara Grüttner.

Bodenanalyse. *Für die colorimetrische Magnesiumbestimmung in mit Ammoniumacetat hergestellten Bodenauszügen* benutzt R. Mazoyer[2] die *Titangelbreaktion.* Zn, Al, Fe schwächen zwar die Reaktion, sie sind aber im Ammoniumacetatauszug in zu kleiner Menge vorhanden, um einen Einfluß auszuüben. *Ausführung.* 10 g *kalkfreier Boden* werden mit 200 ml n Ammoniumacetatlösung (p_H = 7) ausgezogen; der Extrakt wird auf 200 ml aufgefüllt. 10 ml Abnahme hiervon werden auf 100 ml verdünnt, 10 ml davon werden in einem etwa 30 ml-Reagensglas unter jeweiligem Schütteln mit 1 ml 4%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung, 10 Tropfen 0,15%iger filtrierter Titangelblösung (in 75%igem Alkohol) und mit 2 ml 40%iger Natronlauge ver-

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1263—1264 (1953). Chalmers Tekn. Högskola, Göteborg (Schweden).

[2] Ann. Inst. nat. Rech. agronom., Ser. A, **4**, 257—261 (1953). Stat. d'Agron. et de Bioch. Végétale, Antibes (A.-M.) (Frankreich).

setzt. Nach einer Wartezeit von 15 min wird in einem Colorimeter bei 550 mμ (Grünfilter) gemessen. *Kalkhaltige Böden* werden wie folgt behandelt: 10 g Boden zieht man mit 200 ml n Ammoniumacetatlösung aus und füllt auf 200 ml auf. In einer Abnahme von 10 ml fällt man in der Siedehitze mit 1 ml kaltgesättigter Ammoniumoxalatlösung das Calcium aus, läßt 30 min stehen, filtriert und wäscht mit warmem Wasser; nach dem Abkühlen füllt man auf 100 ml auf und verfährt weiter wie vorher beschrieben. Für die beiden Arbeitsgänge werden in wechselnden Mengen Magnesiumtestlösung von 0—5 μg Mg ml Eichkurven unter den gleichen Konzentrationen an Ammoniumacetat bzw. Ammoniumoxalat aufgestellt. In 1 Std lassen sich etwa 15 Bestimmungen in kalkfreien Böden und etwa die Hälfte in kalkhaltigen Böden mit einem relativen Analysenfehler von etwa ± 5% ausführen. H. Pohl.

L. Szücs[1] empfiehlt *ebenfalls für die Bestimmung des Magnesiums in Bodenauszügen das colorimetrische Verfahren mit Titangelb.* Wenn der Bodenauszug mit einer mit Triäthanolamin gepufferten Bariumchloridlösung[2] erzeugt wird, sind keine störenden Ionen, wie Al, Fe, Mn, Bi, Sn in der Lösung zugegen und die Mg-Bestimmung kann unmittelbar erfolgen. Wird der Bodenauszug in anderer Weise bereitet, müssen die Konzentrationsverhältnisse und die störenden Ionen in Betracht gezogen werden. Zur Bestimmung des Magnesiums bereitet man aus 10 g Boden 250 ml Auszug, entnimmt davon 2—5 ml und erzeugt in einem 50 ml-Meßkolben den roten Magnesiumkomplex, dessen Extinktion im Pulfrich-Photometer mit dem Filter S 53 bestimmt wird. Aus der Eichkurve entnimmt man den entsprechenden Wert, oder verwendet die im Original angegebene Formel und die in der Zahlentafel angegebenen Faktoren. Die Bariumkonzentration muß in der Vergleichslösung dieselbe sein wie in der untersuchten Lösung. J. Plank.

Zur Zinkbestimmung in Bodenauszügen empfiehlt C. G. Lamm[3] die horizontale Rundpapierchromatographie nach G. Venturello und A. M. Ghe[4]. Unter Verwendung von mit 2 n Salzsäure gesättigtem n-Butanol als Lösungsmittel läßt sich das Zink nach Venturello und Ghe von Cu^{++}, Fe^{++}, Fe^{3+}, Ni^{++}, Pb^{++}, Mn^{++}, Mg^{++}, Al^{3+} trennen. C. G. Lamm erweiterte diese Versuche und stellte fest, daß auch die Trennung von Co^{++}, Bi^{3+}, Ag^{+}, Cd^{++}, nicht aber von Hg^{++} gelingt. Das Verfahren gibt für die einfachen Salze der Metalle gute Werte, Komplexsalze verhalten sich abweichend. Die im Boden vorhandenen Komplexsalze sind aber so leicht zersetzlich, daß sie bei der Analyse zerfallen. Die genaue Ausführung der Bodenanalyse soll später beschrieben werden. K. Brodersen.

Die störende Wirkung der Kieselsäure bei der colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure als Molybdänblau in Bodenauszügen kann nach einer Angabe von J. W. Muir[5] durch Weinsäure vermieden werden. Auf Grund dieses Befundes bestimmten K. Sik und L. Koch[6] die nötige und genügende Menge Weinsäure. Sie stellten fest, daß zu 50 ml, mit n Natronlauge gegen p-Nitrophenol neutralisiertem Bodenauszug (100 mg Boden entsprechend) 70 mg Weinsäurelösung (2 ml 3,5%ige Lösung) zugegeben werden müssen, um die colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure mit Hydrochinon-Sulfit trotz der anwesenden Kieselsäure genau durchführen zu können. J. Plank.

[1] Agrokém. és talajtan **2**, 119—124 (1953) [Ungarisch]. Agroch. Inst., Budapest.
[2] Mehlich, A.: Soil Sci. **66**, 429 (1948).
[3] Acta chem. scand. (Kopenhagen) **7**, 1420—1422 (1953). Stata Lab. for Plant Culture, Lyngby (Dänemark).
[4] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **7**, 261, 268 (1952); vgl. diese Z. **141**, 131 (1954).
[5] Analyst (London) **77**, 313 (1952); vgl. diese Z. **140**, 393 (1953).
[6] Agrokém. és talajtan **2**, 307—312 (1953) [Ungarisch]. Agroch. Inst. Budapest.

Für die Halbmikroanalyse von Chalkopyrit (Kupferkies) empfehlen J.-E. Goris und J.-L. de Hauss[1] ein von W. Janczak[2] angegebenes Verfahren: Etwa 0,08 g des fein gepulverten Minerals werden mit einer Mischung (1:3) aus konz. Salz- und Salpetersäure, eventuell unter Zusatz von etwas $KClO_3$, gelöst. Die abgeschiedene Gangart wird durch einen Jenaer Filtertiegel 1 G4 filtriert und bei 130° C getrocknet. Im Filtrat wird mit Ammoniak das Eisen gefällt. Das Filtrat davon wird mit Salzsäure angesäuert und dann Sulfat als $BaSO_4$ bestimmt. Die Fällung wird in einem Filtertiegel 1 G4 vorgenommen. Die Analysenlösung und die Bariumchloridlösung befinden sich in 2 Büretten, deren Hähne in den Tiegel münden (Zeichnung im Original). In den Filtertiegel gibt man 5 ml kochendes Wasser und läßt dann aus beiden Büretten so lange zutropfen, bis der Tiegel fast gefüllt ist. Die Menge der zugeflossenen Analysenlösung muß natürlich abgelesen werden. Dann wird abgesaugt, mit warmem Wasser gewaschen und bei 130° C getrocknet. Im Filtrat der Sulfatfällung kann das Kupfer colorimetrisch mit $K_4[Fe(CN)_6]$ bestimmt werden. Für die so durchgeführte Analyse eines Chalkopyrits benötigt man nur 8 Std Zeit, gegenüber 25 Std beim Arbeiten in der üblichen Weise mit Makromengen und erzielt eine Materialersparnis von 90%. G. Denk.

Über die Analyse von SO_3-Nebeln sowie SO_2-Gas stellt J. B. Lombardo[3] eine kritische Betrachtung an Hand von 110 Literaturzitaten an. Der Verf. macht auf das Fehlen einer guten Methode aufmerksam und gibt die seiner Meinung nach geeignete Methode an. Diese besteht im Auffangen des SO_3-Nebels durch eine in einem senkrechten Glasrohr befindliche Glasfritte. 0,1 bis 10 mg SO_3 je etwa 27 l lassen sich nach dem Auswaschen der Fritte durch Titration gut bestimmen. Anschließend läßt sich das SO_2 (1 bis 100 mg je etwa 27 l) durch Absorption in H_2O_2 und Titration mit NaOH-Lösung bestimmen. Die Analysenmethode soll für Kontaktschwefelsäurefabriken brauchbar sein. K. Brodersen.

Die potentiometrische Bestimmung von Chrom und Eisen nebeneinander in Chromiten kann nach H. und Suzanne Bozon[4] wie folgt durchgeführt werden: Das fein gepulverte Mineral wird mit Natriumperoxyd aufgeschlossen, wobei man einen Platintiegel benutzen kann, wenn man nicht bis zum Schmelzpunkt erhitzt, sondern eine Temperatur von 510°—520° C einhält. Man gibt in den Tiegel 2—3 g $KNaCO_3$, bringt darin eine Vertiefung an und füllt diese mit dem innigen Gemisch aus 0,5 g Chromit und 1 g Na_2O_2. Nach 1stündigem Erhitzen wird mit 200 ml H_2O aufgenommen, mit Schwefelsäure (1:2) angesäuert, bis die Oxyde gelöst sind, und dann noch ein Überschuß von 10 ml hinzugegeben. Um eventuell vorhandenes Permanganat zu reduzieren, gibt man 1 ml einer gesättigten NaCl-Lösung hinzu und kocht 2 min. Zur Bestimmung von Cr und Fe titriert man potentiometrisch mit 0,2 n $TiCl_3$-Lösung bis zum ersten Potentialsprung, der das Ende der Reaktion $Cr_6^+ \rightarrow Cr^{3+}$ anzeigt. Dann gibt man weiter $TiCl_3$ hinzu bis zum zweiten Potentialsprung und noch 1—2 ml im Überschuß. Diese Menge braucht nicht abgemessen zu werden, da das Eisen durch Rücktitration mit 0,05 n $K_2Cr_2O_7$-Lösung bestimmt wird. Die für die Oxydation des Eisens verbrauchte Menge $K_2Cr_2O_7$ liegt zwischen dem Potentialsprung, der nach der Oxydation von Ti^{3+} und dem, der nach der Oxydation von Fe^{2+} auftritt. Da das Natriumperoxyd häufig Eisen enthält, wird ein Leerversuch durchgeführt. G. Denk.

---

[1] Chim. analytique **35**, 109—110 (1953).

[2] 4. Chem. Kongreß Polens 1938.

[3] Analyt. Chemistry **25**, 154—160 (1953). Amer. Cyanamid Co., Bound Brook, N. J. (USA).

[4] Bull. Soc. chim. France **1953**, 172—173. Ec. Nat. Sup. d'Électrochimie et d'Électrométallurgie, Grenoble (Frankreich).

Mit der quantitativen Analyse von Tonmineralien mit Hilfe des Röntgenspektrometers beschäftigen sich G. TALVENHEIMO und J. L. WHITE[1]. Die Verf. bestätigen hierbei die Eignung der bisher angewandten Vorbehandlung des Vielstoffsystems *Kaolinit-Illit-Bentonit* mit Kationenaustauschern (Amberlite IR 100 mit Si, Na, K, NH_4, Mg und Ca) sowie seine Solvatisation mit Glycerin, Polypropylenglykol und 2-Methylpentan-2,4-diol. Die auf diese Art vorbehandelten natürlichen — bzw. für Eichwerte zusammengestellten — Tonmineralien wurden als Suspension auf Glasplatten gebracht und bei 8% realtiver Feuchtigkeit eingetrocknet. Diese Tonschichten, deren Gewicht 5 mg je etwa 6,45 cm^2 betragen soll, wurden von den Verf. — zum Unterschied von den bisher üblichen Verfahren — nicht mit Hilfe eines Röntgenspektrographen untersucht, vielmehr wurde das NORELCO-Röntgenspektrometer Type 12021 angewendet, das mit GEIGER-Zählrohr und automatisch arbeitender Abtast- und Registriereinrichtung versehen ist. Der Meßfehler der letztgenannten Einrichtung entsprach mit 5—10% etwa dem der photographischen Anordnung. Die Dauer der Analyse betrug aber nur noch Minuten statt der früher erforderlichen Stunden. Die Arbeit enthält viele Daten und experimentelle Einzelheiten, auf welche im Rahmen eines Referats nicht eingegangen werden kann. W. SCHUHKNECHT.

Zur Bestimmung von freiem SiO_2 uud Al_2O_3 in Tonmineralien stellte MARGARET D. FOSTER[2] systematische Untersuchungen über die Löslichkeiten der verschiedenen Modifikationen in Na_2CO_3- oder NaOH-Lösung an. So lösen sich z. B. 400 mg Opal in 75 ml 0,5 n NaOH-Lösung bei 4stündigem Behandeln in einer Platinschale im Dampfbad. Bei gleicher Behandlung lösen sich 90 mg Cristoballit bzw. 57 mg Quarz, wenn diese vor der Behandlung bis auf eine Korngröße von wenigstens 2 μ zerkleinert wurden. Zur Bestimmung von freiem SiO_2 und Al_2O_3 in einem Tonmineral versetzt man 1 g in einer 100 ml fassenden Platinschale mit 75 ml 0,5 n Natronlauge, bedeckt die Schale mit einem Platindeckel und läßt alles 4 Std auf einem Dampfbad stehen. Alle 30 min soll umgerührt werden. Nach dem Abfiltrieren, das eventuell wiederholt werden muß, bis ein klares Filtrat erhalten wird, und Waschen mit 1%iger NaOH-Lösung, neutralisiert man das Filtrat mit Salzsäure, gibt 5 ml Salzsäure im Überschuß zu, dampft bis zur Trockne ein und bestimmt Si und Al in bekannter Weise. — Eine 5%ige Na_2CO_3-Lösung löst die freien Oxyde nicht quantitativ. Allerdings wird auch ein geringer Teil des gebundenen SiO_2 (z. B. beim Bentonit 7,5%) beim Behandeln mit 0,5 n Natronlauge mit gelöst. Da die Methode hauptsächlich zur Bestimmung der freien Oxyde in *Montmorilloniten* angewandt wird und nur für die Aufstellung einer richtigen Formel benötigt wird, kann sie in Verbindung mit Röntgenaufnahmen befriedigende Ergebnisse liefern. Aus dem Verhältnis SiO_2 zu Al_2O_3, das gelöst wurde und aus dem Verhältnis SiO_2 zu Al_2O_3, das vor der NaOH-Behandlung analysiert wurde, kann man abschätzen, wieviel gebundene Oxyde mit gelöst wurden. — Maximal wurden 2,25% Al_2O_3 bzw. 15,71% SiO_2 als freie Oxyde in Montmorilloniten gefunden. K. BRODERSEN.

Die Sauerstoffbestimmung in Chrom nach dem Vakuumschmelzverfahren wird sehr eingehend von W. S. HORTON und J. BRADY[3] behandelt. Die Bestimmung wird in einem Apparat durchgeführt, der dem von A. L. BEACH und W. G. GULDNER[4] ähnlich ist. An Stelle der Glashähne, deren Hahnfett höhere Blindwerte gibt,

[1] Analyt. Chemistry **24**, 1784—1789 (1952). Purdue Univ., Lafayette, Ind. (USA).

[2] Geochim. cosmochim. Acta (London) **3**, 143—154 (1953). U.S. Geological Survey.

[3] Analyt. Chemistry **25**, 1891—1898 (1953). Knolls Atomic Power Lab., General Electric Co., Schenectady, N.Y. (USA).

[4] Analyt. Chemistry **22**, 366 (1959), vgl. diese Z. **133**, 221 (1951).

werden Quecksilber-Glas-Solenoidventile besonderer Konstruktion angewendet. Die besten Ergebnisse bei der Sauerstoffbestimmung werden in einem Schmelzbad von 75% Eisen und 25% Zinn erzielt bei einer Arbeitstemperatur von 1600° C. In diesem Fall werden 85% des vorhandenen Sauerstoffs (in einem synthetischen Gemisch von Cr_2O_3 und Chrommetall) wiedergefunden. Die Ausbeute sinkt auf etwa 70%, wenn der Chromgehalt des Bades bei aufeinanderfolgenden Bestimmungen auf etwa 5% angestiegen ist. Die Fehler können ausgeschaltet werden, wenn man den Apparat mit Standardproben von bekanntem Sauerstoffgehalt eicht. Die Resultate stehen in Einklang mit den nach der etwas modifizierten Lösungsmethode von H. G. Short[1] erhaltenen Werten. H. Kurtenacker.

Stahl. *Zur schnellen Mikrobestimmung von Silicium* sind nach H. Gotô und Y. Kakita[2] die colorimetrischen Methoden geeignet, bei welchen entweder die Gelbfärbung von Silicomolybdat oder die empfindlichere Blaufärbung von Molybdänblau gemessen wird. — *Silicomolybdatmethode*: Man löst 0,25 g der Stahlprobe in 7 ml 3 n Salpetersäure, kocht mit 1 Tr. 5%iger Permanganatlösung bis zur braunen Fällung, löst durch Reduktion mit 2—3 Tr. 10%iger Natriumnitritlösung und verkocht den Überschuß an nitrosen Gasen. Man verdünnt mit Wasser auf 30 ml, erhitzt nach Zugabe von 10 ml 10%iger Ammoniummolybdatlösung 2 min auf 60° C, entfernt von der Kochplatte, fügt 10 ml 4%ige Natriumfluoridlösung hinzu, schüttelt und colorimetriert die gekühlte klare Lösung. Eine kleine Trübung löst sich beim Schütteln auf. Die Bestimmung führt man gegen eine Standardlösung durch, die durch Lösen von 0,6472 g K_2CrO_4 oder 0,5101 g $K_2Cr_2O_7$ in 500 ml 1%iger Boraxlösung und Verdünnen mit Wasser auf 1 Liter hergestellt wird. Die Färbung dieser Lösung entspricht 50 mg Si/Liter. Die Bestimmung, die in 10 min durchführbar ist, bewährt sich für Kohlenstoffstähle mit 0,008—0,079% Si. — *Molybdänblaumethode.* Man stellt das Molybdänblau durch Reduktion des Silicomolybdats mit Eisen(II) in Gegenwart von Oxalsäure her. Eisen(II) wird in der schwach sauren Lösung durch Reduktion mit Thiosulfat gebildet. *Durchführung.* Man löst 0,25 g der Stahlprobe in 10 ml 3 n Salpetersäure, oxydiert mit wenigen Tr. Wasserstoffperoxydlösung, verkocht dieses und neutralisiert mit Ammoniaklösung (1:1) gegen Lackmus. Nach Zugabe von 3 ml 5 n Schwefelsäure, wobei sich etwaiger Eisenniederschlag löst, versetzt man mit 1 ml $CuSO_4$-Lösung (enthaltend 1 mg Cu) und reduziert tropfenweise mit 20%iger Thiosulfatlösung, bis die Violettfärbung gerade verschwindet. Ein Thiosulfatüberschuß ist zu vermeiden. Nach Zugabe von 10 ml 2%iger Ammoniummolybdatlösung und 2 min langem Stehen bei 30° C versetzt man mit 5 ml 5%iger Oxalsäurelösung, verdünnt auf 50 ml und bestimmt die Färbung nach ½ min mit dem Filter S 66 (Pulfrich-Photometer). Arsen und Phosphor stören nicht. Die Bestimmung bewährt sich bei Stählen von Siliciumgehalten von 0,008—0,080% und bedarf eines Zeitaufwandes von 10 min. Ob man in 5 n Schwefelsäure, 3 n Salpetersäure oder in Perchlorsäure löst, hat keinen Einfluß auf die Ergebnisse. H. Kurtenacker.

Der Bestimmung von Mangan und Chrom in Stählen und Gußeisen aus einer einzigen Einwaage wird von L. M. Kulberg, L. A. Molot und L. F. Grigoreva[3] die Persulfat-Kobaltmethode von V. I. Kusnecov und L. M. Budanova[4] zugrunde gelegt, welche die Persulfat-Silbermethode vollständig ersetzt. — *Arbeitsweise.* Man löst 0,5 g Stahl oder 0,2 g Gußeisen in 25 ml Schwefelsäure (1 : 3), oxydiert

[1] Analyst **75**, 335 (1950); vgl. diese Z. **134**, 65 (1951/52).

[2] Sci. Rep. Tôhoku Res. Inst., Ser. A **5**, 395—404 (1953). Res. Inst., Iron. Steel and other Metals.

[3] Ž. anal. Chim. **8**, 370—372 (1953). Staatl. Univ. Saratov.

[4] Ž. anal. Chim. **8**, 55 (1953).

mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure, kocht die Lösung bis zur Vertreibung der Stickstoffoxyde, verdünnt mit 150 ml heißem Wasser und gibt gleichzeitig 10 ml Kobalt-Nickel- oder Kobalt-Kupferkatalysator zu. (Kobalt-Nickellösung ist eine wäßrige Lösung von 0,5% $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ und 1,5% $NiSO_4 \cdot 7H_2O$; Kobalt-Kupferlösung ist eine wäßrige Lösung von 0,5% $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ und 2% $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.) Das Gemisch wird zum Sieden erhitzt, zur siedenden Lösung gibt man vorsichtig 15—20 ml 25%ige Ammoniumpersulfatlösung und kocht 2—3 min. Man kühlt auf Zimmertemperatur ab, gibt 10 ml Schwefelsäure (1 : 3) zu und titriert zur Bestimmung von Mangan mit Natriumarsenitlösung bis zur Farbänderung von violett nach gelb. Zu der gelben Lösung werden 4—5 Tr. Phenylanthranilsäurelösung (0,2 g Säure werden in 100 ml siedendem Wasser in Gegenwart von 0,2 g Na_2CO_3 gelöst) zugegeben und nach 1 min wird zur Bestimmung von Chrom mit einer Maßlösung von Mohrschem Salz bis zum Übergang der Färbung von kirschrotviolett nach grün titriert. Die modifizierte Methode gibt gut übereinstimmende Werte mit der Persulfat-Silbermethode. A. Trofimow.

Die Methoden zur Bestimmung von ungebundenem Kalk [$CaO + Ca(OH)_2$] in Kalk und Silicatprodukten (Zement) wurden von G. O. Assarsson und J. M. Boksström[1] vergleichend geprüft. Die Methoden bestehen darin, daß man die Proben mit Glycerin, Äthylenglykol oder Acetessigester extrahiert und die Extrakte mit Säure konduktometrisch, potentiometrisch (Sb-Elektrode und Kalomelelektrode) oder visuell titriert. Die besten Resultate gab die konduktometrische Titration der mit Äthanol verdünnten Extrakte. Als Maßflüssigkeit verwendet man am besten Schwefelsäurelösungen in Äthanol oder einem anderen Alkohol. Die Schwerlöslichkeit des entstehenden Calciumsulfats bedingt, daß das Titrationsende schärfer erkennbar wird. Die konduktometrische Titration ist aber nicht anwendbar, wenn Glycerin in Anwesenheit eines Beschleunigers (Strontiumnitrat) zur Extraktion angewendet wird. In diesem Falle muß visuell mit Indicator titriert werden. Von den untersuchten Indicatoren gibt Methylrot die kleinsten Abweichungen von den theoretischen Werten. Bei den anderen Extraktionsmethoden können die Titrationen ebenfalls visuell durchgeführt werden, wenn man sich mit angenähert richtigen Werten begnügt. In Acetessigesterextrakten ist nur Bromphenolblau als Indicator anwendbar. Potentiometrische Titrationen geben keine genauen Werte. Zur Extraktion sind alle geprüften Mittel geeignet, Glycerin ohne Beschleuniger ist aber schwieriger anzuwenden als die anderen und erfordert längere Behandlungszeit. H. Kurtenacker.

Die Bestimmung der Art der oberflächenaktiven Stoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Waschmittel nach C. Kortland und H. F. Dammers[2] beruht auf der Gruppeneinteilung: Anionaktive, kationaktive und nichtionogene Produkte. Für die Vorprüfung auf die Anwesenheit von anionaktiven Stoffen wird die Methylenblautitration empfohlen, eine Methode, bei der man mit kationaktiver Substanz im Zweiphasensystem titriert. Zur Entfernung etwa vorhandener anorganischer Salze wird die Probe in Wasser gelöst und mit so viel Isopropylalkohol versetzt, bis die Lösung in bezug auf diesen Alkohol 92%ig ist. Der Filterrückstand ist dann frei von aktiven Stoffen. Das Filtrat wird im Vakuum bei 2—10 m Hg eingeengt bis auf eine Konzentration von 5—10% Trockensubstanz und 10—20% Alkohol. Für eine quantitative Gesamtanalyse sind etwa 15 g Trockensubstanz notwendig. Die umfangreichen Analysengänge in den einzelnen Gruppen sind im Original nachzulesen, wo sie auch in Form von Diagrammen dargestellt sind. L. Acker.

[1] Analyt. Chemistry **25**, 1844—1848 (1953). Geolog. Survey, Stockholm.

[2] Chem. Weekbl. **1953**, 341—348 [Holländisch]. Koninkl./Shell-Lab., Amsterdam.